



Instituto Politécnico de Coimbra  
Escola Superior Agrária de Coimbra

# Definição de uma metodologia para extração e quantificação de microplásticos em areia de praia

Denise Carla da Silva Couceiro

Coimbra, 2019



Relatório de Estágio Profissionalizante apresentado como requisito  
parcial para obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental

Denise Couceiro

Definição de uma metodologia para extração e quantificação de microplásticos em areia de praia

Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Coimbra para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental realizada sob orientação científica da Doutora Célia Maria Dias Ferreira, Professora Auxiliar da Universidade Aberta e Coordenadora do Grupo de Investigação em Ambiente e Sociedade do CERNAS (Centro de Estudos de Recursos Naturais, Ambiente e Sociedade) e da Mestre Verónica da Costa Oliveira do CERNAS (Centro de Estudos de Recursos Naturais, Ambiente e Sociedade).

**Orientadores:** Célia Maria Dias Ferreira, Verónica da Costa Oliveira

## Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar aos meus pais por todos os esforços que empreenderam nestes anos para que eu completasse o ensino superior.

Da mesma forma agradeço às minhas orientadoras pela passagem de conhecimentos e pelo auxílio que me foi dado durante este processo.

A todos os meus amigos, em especial à Adelcia Veiga pelo apoio emocional e pelas muitas tardes que me fez companhia durante o tempo em que escrevi a dissertação.

Ao Sandro, meu parceiro que apesar de longe esteve sempre muito presente durante este processo e foi um grande incentivador para que eu terminasse a minha dissertação.

## Resumo

Os microplásticos são fragmentos de plástico cuja dimensão mais longa não ultrapassa os 5 mm. Apesar dos progressos que foram conquistados, ainda não existem métodos analíticos harmonizados para quantificar e determinar a ocorrência e composição de microplásticos em sedimentos marinhos. No presente trabalho foi desenvolvido um método para extração de microplásticos em areia de praia, usando uma solução de  $\text{ZnCl}_2$  (1,8-2,0 g/cm<sup>3</sup>). A separação de areia de praia foi obtida por flotação considerando as diferenças de densidade entre os diferentes tipos de plásticos a extrair e a areia. Comparativamente a outras metodologias existentes o método proposto apresenta boas taxas de recuperação (92-100%) para os microplásticos selecionados (PE, PP, PS, PVC, PET e EPS) com diferentes frações granulométricas, permitindo que este seja aplicado em amostras reais recolhidas em Angola. A metodologia proposta reduz substancialmente o tempo de extração de amostras de areia e pode ser facilmente aplicada em laboratório.

## Palavras-chave: Microplásticos

Areia de praia

Técnicas de extração

Separação por densidades

Quantificação

Angola

## Abstract

Microplastics are plastic particles smaller than 5 mm in its longest dimension. Despite the progress made in the quantification of microplastics there isn't a harmonized method to quantify and determine the occurrence and composition of these particles in marine sediments. In the present work an extraction method for microplastics in sandy beaches was developed, using a high-density salt solution of  $\text{ZnCl}_2$  (1,8-2,0 g/cm<sup>3</sup>). Microplastics separation was obtained by flotation regarding the different densities between the types of plastics that will be extracted and the sand. Comparatively to other existing methodologies, this one presents good recovery rates (92-100%) for the selected microplastics (PE, PP, PS, PVC, PET and EPS) with different granulometric sizes, allowing the extraction of environmental samples from Angola. The proposed methodology substantially reduces the extraction time of sandy samples and can be easily applied in laboratory.

## Keywords: Microplastic

Sandy Beach

Extraction Techniques

Density Separation

Quantification

Angola

## Índice

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>4</b>
2.1	Definição de plástico e evolução histórica .....	4
2.1.1	Definição de plástico e classificação.....	4
2.1.2	Evolução histórica da criação do plástico .....	4
2.2	Categorias e tipos de plástico .....	7
2.3	Visão global da produção de plástico .....	11
2.3.1	Produção de plástico a nível europeu .....	13
2.4	Resíduos de plástico, gestão e processos de degradação .....	13
2.4.1	Resíduos de plástico e sua degradação .....	13
2.4.2	Degradação dos resíduos de plástico nos ecossistemas marinhos .....	15
2.5	Descoberta e definição de microplásticos .....	16
2.6	Microplásticos primários e secundários.....	18
2.7	Legislação atual sobre microplásticos .....	20
2.7.1	Legislação aplicável aos microplásticos a nível mundial.....	20
2.7.2	Legislação aplicável aos microplásticos a nível europeu .....	21
2.8	Problemática da presença dos microplásticos no ambiente .....	24
2.9	Impactes da presença dos microplásticos no ambiente marinho .....	25
2.10	Extração e quantificação de microplásticos em areia de praia.....	26
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>30</b>
3.1	Pesquisa bibliográfica sobre as técnicas usadas para a extração de microplásticos em areia de praia.....	30
3.2	Definição do procedimento laboratorial para extração de microplásticos... ..	30
3.3	Cálculo das taxas de recuperação de microplásticos .....	31
3.4	Preparação da areia para os ensaios de recuperação .....	32
3.5	Preparação dos materiais de plástico a usar nos ensaios de recuperação .....	34
3.6	Preparação da solução sobressaturada de ZnCl <sub>2</sub> .....	36
3.7	Extração de microplásticos em amostras reais.....	37
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
4.1	Adaptações ao procedimento escolhido .....	39
4.2	Identificação de problemas e alterações realizadas ao procedimento .....	41
4.3	Implementação prática do procedimento laboratorial para a extração de microplásticos .....	45

4.4	Taxas de recuperação obtidas nos ensaios de recuperação .....	48
4.5	Aplicação do procedimento para extração de microplásticos em amostras reais	54
4.5.1	Extração dos microplásticos existentes nas amostras reais.....	54
4.5.2	Quantificação dos microplásticos extraídos das amostras reais .....	54
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>58</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>59</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>66</b>
<b>I.</b>	<b>METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO .....</b>	<b>67</b>
<b>II.</b>	<b>METODOLOGIAS DE QUANTIFICAÇÃO .....</b>	<b>73</b>

## Índice de Figuras

Figura 1. Evolução e marcos históricos da descoberta/criação dos diferentes tipos de plásticos existentes nos dias de hoje (Crawford e Quinn, 2017) .....	6
Figura 2. Mudanças na produção global de plástico comparativamente ao crescimento populacional. Adaptado: Andrady (2017) .....	12
Figura 3. Rácio entre a produção global de plástico até 2050 e a quantidade de peixe nos oceanos (em massa). Adaptado: Crawford e Quinn, 2017 .....	12
Figura 4. Percentagem de produção de plástico pelos diferentes setores industriais na Europa em 2017. Adaptado: Plastic Europe (2018) .....	13
Figura 5. Exemplos de microplásticos primários: microesferas (à esquerda) e pellets (à direita) (Crawford e Quinn, 2017).....	18
Figura 6. Exemplos de microplásticos secundários (Crawford e Quinn, 2017).....	19
Figura 7. Separação por densidades de microplásticos e de sedimentos. Adaptado: Crawford (2017f).....	27
Figura 8. Análise granulométrica da amostra de areia usada nos testes de recuperação .....	32
Figura 9. Duas das frações granulométricas excluídas dos ensaios de extração. À esquerda: fração entre 2-5 mm. À direita: fração entre 1-2 mm (os círculos vermelhos correspondem às conchas e os círculos amarelos aos plásticos).....	33
Figura 10. Locais de amostragem na Baía de Luanda em Angola. Local 1: praia balnear, local 2: praia portuária e local 3: praia sem uso definido.....	37
Figura 11. (A) Incorporação de microplásticos de PEAD nas amostras limpas de areia (à direita), (B) incorporação de $ZnCl_2$ na amostra de <i>spiking</i> (à esquerda).....	45
Figura 12. Sistema de extração de microplásticos. Da esquerda para a direita: C - copo com $ZnCl_2$ , B - tubo de plástico, A - bomba peristáltica, E - suporte com duas garras (E1 e E2), D - copo com a amostra, F - copo para recolha de microplásticos .....	46
Figura 13. Sistema de filtração a vácuo adaptado com um crivo de 0,05 mm. Da esquerda para direita: D - bomba de vácuo, F - tubo de plásticos, C - kitasato, B - funil de Büchner, A - crivo de 0,05 mm .....	47
Figura 14. Taxas de recuperação globais (%) para os sete tipos de microplástico (n=2; média $\pm$ intervalo de confiança a 95%; PP: polipropileno; LPDE: polietileno de baixa densidade; PS: poliestireno; PET: politereftalato de etileno; PVC: policloreto de vinil; EPS: poliestireno expandido; HPDE: polietileno de alta densidade) .....	48
Figura 15. Taxas de recuperação (%) para os microplásticos de EPS, PP, PVC, PET, LPDE, PS, HDPE com diferentes frações granulométricas após a 1ª flotação (n=2; média $\pm$ intervalo de confiança a 95%) .....	50



Figura 16. Taxas de recuperação (%) para os microplásticos de EPS, PP, PVC, PET, LPDE, PS, HDP com diferentes frações granulométricas após a 2ª flotação (n=2; média $\pm$ intervalo de confiança a 95%) .....	52
Figura 17. Presença de microfibras em amostras de PP (0,05-0,2 mm) após a extração, confirmada através da visualização pelo espectroscópio .....	53
Figura 18. Presença de grãos de areia em amostras de PS (0,05-0,2 mm) após a extração, confirmada através da visualização pelo espectroscópio .....	54
Figura 19. Microplásticos extraídos (A e B), carvão (C), madeira e sementes (D) da amostra F1 para a fração entre 2-5 mm.....	55
Figura 20. Carvão extraído da amostra F1 para a fração 1-2 mm (A) e, amostra de PVC dos ensaios de extração para a fração 0,5-1 mm (B).....	56
Figura 21. Amostra criada com fragmentos de madeira (círculo amarelo), carvão (círculo vermelho) e microplásticos (círculo verde), para o ensaio de eliminação de matéria orgânica.....	57

## Índice de tabelas

Tabela 1. Lista de plásticos sintéticos classificados como termoplásticos ou termoendurecíveis (Plastic Europe, 2018). .....	7
Tabela 2. Características dos plásticos mais usados assim como dados relativos à sua densidade e aplicações usuais (Crawford e Quinn, 2017d; UNEP, 2018a) .....	9
Tabela 3. Processos de degradação a que estão sujeitos os plásticos no ecossistema marinho (Andrady, 2011). .....	15
Tabela 4. Visão geral da legislação e das políticas mundiais sobre microesferas. Adaptado: UNEP (2018b) .....	21
Tabela 5. Visão geral da legislação e políticas europeias sobre plásticos e microplásticos. Adaptado: SAPAE (2019) .....	22
Tabela 6. Condições experimentais usadas para os ensaios de recuperação. ....	31
Tabela 7. Lista dos materiais de plástico usados para os ensaios de recuperação.....	35
Tabela 8. Massa dos microplásticos usados, com diferentes frações granulométricas, nos ensaios de recuperação. ....	36
Tabela 9. Massa das amostras reais recolhidas na Baía de Luanda nos três locais de amostragem.....	38
Tabela 10. Principais problemas e alterações efetuadas em cada etapa do procedimento laboratorial.....	41

## Lista de abreviaturas

ABS - Acrilonitrilo-butadieno-estireno

ASTM - Organização internacional de criação voluntária de normas

EC - Comissão Europeia

ECC - Conselho da Comunidade Europeia

ECHA - Agência Europeia da Substâncias Químicas Europeia

EPS - Poliestireno expandido

EU - União Europeia

HDPE - Polietileno de alta densidade

HELCOM - Comissão de Proteção do Meio Marinho do Báltico

IMO - Organização Marítima Internacional

LDPE - Polietileno de baixa densidade

MSFD - Diretiva Quadro Estratégia Marinha

MPSS - Munich Plastic Sediment Separator

NAFTA - Tratado Norte Americano de Livre Comércio

NOOA - Administração Nacional do Oceano e da Atmosfera

OSPAR - Convenção para a Proteção do Meio Marinho do Atlântico Nordeste

PA - Poliamida

PC - Policarbonato

PCTFE - Policlorotrifluoroetileno

PE - Polietileno

PET - Politereftalato de etileno

PETE - Politereftalato de etileno

PMMA - Polimetilmetacrilato

POM - Poliacetal

POP - Poluente Orgânico Persistente

PP - Polipropileno

PP - Homo- Homopolímero de polipropileno

PS - Poliestireno

PTFE - Politetrafluoretileno

PUR - Poliuretano

PVC - Policloreto de vinil

Radiação UV - Radiação ultravioleta

REACH - Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas

UN - Nações Unidas

UNEP - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

# 1 Introdução

Desde 1950, a produção global anual de plástico tem vindo a aumentar exponencialmente, passando de uns poucos 1,5 Mt para cerca de 348 Mt, em 2017 (Crawford e Quinn, 2017c). Este elevado aumento deve-se às propriedades únicas do plástico, tais como leveza, baixo custo, versatilidade, durabilidade, capacidade isolante, etc., que o tornam indispensável em diversas aplicações do dia-a-dia (Andrady, 2011; Cabernard *et al.*, 2018; Imhof *et al.*, 2012; Sánchez-Nieva *et al.*, 2017).

Os tipos de plástico mais usados nos dias de hoje são o polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinil (PVC), politereftalato de etileno (PET), poliestireno (PS) e o poliestireno expandido (PS). Atualmente, o maior setor de produção destes plásticos é o das embalagens. Estes plásticos não são biodegradáveis e são descartáveis após serem utilizados uma única vez. Por isso, se a separação e o tratamento destes resíduos de plástico não forem feitos corretamente, estes irão acumular-se em aterros ou no ambiente (Jambeck *et al.*, 2015).

Alguns estudos indicam que cerca de 5 a 13 Mt do plástico produzido acaba por ir parar aos oceanos, devido precisamente à sua má gestão ou deposição inadequada, o que tem criado um grave problema ambiental (Cabernard *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2018). Por exemplo, nos resíduos marinhos, o plástico é considerado a categoria dos materiais mais abundantes. Para além disso, dependendo da estabilidade do polímero do plástico e das condições ambientais a que está sujeito, os plásticos podem persistir no ambiente durante milénios (Cabernard *et al.*, 2018) e a sua presença nos sistemas marinhos representa um desafio muito complexo e multidimensional com implicações significativas para o ambiente e para as atividades humanas por todo o mundo (Nuelle *et al.*, 2014).

As fontes que mais contribuem para a presença de plástico nos oceanos são de origem terrestre (1), como as atividades turísticas, descargas industriais e fluviais para a costa, ou de origem marítima (2), como as atividades de transporte e de pesca. As fontes de origem marítima são consideravelmente mais baixas (10%) do que as de origem terrestre (90%) (Karthik *et al.*, 2018).

Nos oceanos, o plástico pode estar sujeito a diversos agentes de degradação, tais como a radiação solar, as forças mecânicas e/ou a degradação microbiana, que provocam a fragmentação de um pedaço de plástico em vários pedaços mais pequenos, os fragmentos (Crawford e Quinn, 2017c; Ivar Do Sul e Costa, 2014; Silva *et al.*, 2018). Estes podem ter várias dimensões. Segundo Arthur *et al.* (2009) os “fragmentos de plástico cuja dimensão mais longa não ultrapassa os 5 mm” são designados de

microplásticos. Porém esta definição, apesar de ser a mais aceite, não é consensual e por isso, continua a ser debatida no seio da comunidade científica.

Os microplásticos, um dos subgrupos dos fragmentos de plástico, estão subdivididos em duas categorias (Besley *et al.*, 2017):

- i) microplásticos primários, aqueles que são produzidos para um propósito específico como, por exemplo, a produção de microesferas para a indústria de cosméticos; e,
- ii) microplásticos secundários, aqueles que são resultantes da degradação de plásticos de maiores dimensões (Besley *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2018).

Em 2014, as estimativas apresentadas por Seville *et al.* (2015), apontam que se acumularam no ecossistema marinho cerca de 15 a 51 triliões de microplásticos, chegando a pesar até 236,000 t. As principais fontes da presença dos microplásticos neste ecossistema têm origem no transporte destes a partir dos ecossistemas terrestres e fluviais (Horton *et al.*, 2017; Lots *et al.*, 2017). Como exemplo, as descargas de efluentes industriais e domésticos nos rios são provavelmente uma das principais fontes de entrada de microplásticos primários, como as microesferas e os *pellets* (Lots *et al.*, 2017).

Os microplásticos que chegam aos ecossistemas costeiros estão sujeitos aos movimentos das marés e das correntes que os transportam para os habitats costeiros, como por exemplo, as praias (Moreira *et al.*, 2016). Nas praias, a deposição e a retenção dos microplásticos depende da sua composição e do seu grau de degradação (Besley *et al.*, 2017).

Existem cada vez mais publicações que têm investigado a poluição causada por microplásticos em praias (Besley *et al.*, 2017). A presença dos microplásticos nestes habitats pode causar graves impactes na biota marinha. Por exemplo, a ingestão accidental de microplásticos pode provocar problemas na reprodução ou até mesmo a morte destes seres vivos. Além disso, os microplásticos são constituídos por uma variedade de químicos e são capazes de adsorver poluentes, tais como, os metais pesados. Através da ingestão, estes poluentes são introduzidos na cadeia alimentar levando à sua bioacumulação e à biomagnificação, o que irá afetar tanto a vida marinha como o homem (Imhof *et al.*, 2012; Jiang, 2018; Karthik *et al.*, 2018; Sánchez-Nieva *et al.*, 2017).

Na Europa, a temática dos microplásticos foi abordada pela primeira vez numa emenda à Diretiva 2008/56/CE - Diretiva-Quadro de Estratégia Marinha, onde foi

expressa a necessidade de “determinar a quantidade, a distribuição e a composição de micropartículas, em particular os microplásticos” (Nuelle *et al.*, 2014; Sánchez-Nieva *et al.*, 2017). Como resposta, várias metodologias têm sido criadas para a extração e a quantificação de microplásticos. Todavia a ausência de consenso relativamente à amostragem, ao pré-tratamento da amostra, à análise e à divulgação de resultados torna difícil saber qual entre elas será mais eficiente e/ou eficaz para a análise de microplásticos (Mintenig *et al.*, 2018). Assim, apesar dos progressos atingidos até então, ainda não existem métodos analíticos harmonizados para quantificar e determinar a ocorrência e composição de microplásticos em sedimentos marinhos. Logo, torna-se imperativo a definição de uma metodologia *standard* que possa ser implementada, de uma forma fácil, em laboratório e, desta forma se garantir a uniformização dos resultados reportados (Lots *et al.*, 2017).

Segundo Eerkes-Medrano *et al.* (2015), o desenvolvimento desta metodologia deve ter em consideração quatro aspetos:

- i) a simplicidade, de forma a permitir a sua replicabilidade e a contabilizar a variabilidade natural,
- ii) os custos baixos, para tornar a metodologia acessível,
- iii) a exatidão e a precisão e,
- iv) a incorporação de mecanismos para minimizar a contaminação.

O presente trabalho teve como objetivo definir um procedimento laboratorial para extrair e quantificar os microplásticos em areia de praia. Pretendeu-se também avaliar o procedimento desenvolvido através do cálculo de taxas de recuperação, para várias frações granulométricas (0,05-0,2 mm, 0,2-0,5 mm, 0,5-1 mm, 1-2 mm, <2 mm) e diferentes tipos de materiais de plástico (PE, PP; PS, EPS, PET, PVC). Por último pretendeu-se aplicar o método desenvolvido em amostras de areia recolhidas em praias em Angola.

## 2 Estado da arte

### 2.1 Definição de plástico e evolução histórica

#### 2.1.1 Definição de plástico e classificação

A palavra plástico deriva do latim “plasticus” que teve origem na palavra grega “*plastikos*”, referindo-se a substâncias com capacidade de serem moldadas. Este termo foi usado pela primeira vez em 1630 mas, só em 1907, com a descoberta da Bakelite é que este ganhou outra dimensão (Crawford e Quinn, 2017b).

Os plásticos são substâncias constituídas por longas cadeias de moléculas, as macromoléculas. Estas são constituídas pela repetição de pequenas moléculas (monómeros) ligadas em sequência. A uma substância com este tipo de arranjo molecular é dado o nome de polímero (Crawford e Quinn, 2017a).

As propriedades inerentes (ex. dureza, densidade, resistência ao calor, etc.) do plástico são determinadas pela quantidade de vezes que o seu monómero é repetido. Por exemplo, a molécula de PE é representada quimicamente pela estrutura  $(-CH_2-CH_2-)_n$ ; quando o “n” se encontra na ordem das centenas, o PE é um líquido viscoso ou uma cera macia; quando o “n” se encontra na ordem dos milhões, o PE é um plástico sólido (Andrady, 2017).

Dependendo da forma como os plásticos são produzidos, estes podem ser classificados em três categorias distintas (Cucci *et al.*, 2016):

- i) naturais: substâncias encontradas na natureza que podem ser moldadas com a aplicação de calor. Ex: âmbar, carapaças de tartarugas, borracha.
- ii) semi-sintéticos: substâncias criadas a partir da alteração química de materiais encontrados na natureza. Ex: parkenise, celulose.
- iii) sintéticos: substâncias criadas totalmente em laboratório. Ex. PP, PVC, PET, PE, PS, EPS, etc.

#### 2.1.2 Evolução histórica da criação do plástico

Segundo Crawford e Quinn (2017a) não se conhece o ponto cronológico exato do primeiro contato do homem com o plástico.

A evolução na criação de plásticos totalmente sintéticos foi o resultado de várias tentativas para melhorar as matérias-primas fornecidas pela natureza sendo que, um dos grandes pontos de viragem na história de criação dos plásticos foi, a criação do



1º plástico totalmente sintético denominado Bakelite, em 1907, por Leo Hendrick Baekeland. Até àquela data, os plásticos que tinham sido produzidos eram semi-sintéticos, como por exemplo, a parkenise que foi criada em 1862 (Crawford e Quinn, 2017a).

As várias tentativas levadas a cabo por diversos cientistas que culminaram na descoberta dos diferentes tipos de plásticos que usamos nos dias de hoje encontram-se resumidas numa sequência cronológica (Figura 1) onde são apresentados os marcos do advento (1600 a.C-1862) e do início (1863-1945) da criação dos plásticos.

Até 1963, todos os tipos de plásticos mais usados nos dias de hoje já tinham sido sintetizados. O período seguinte (1963-1991) é considerado como o período da história moderna dos plásticos. Neste, o foco foi melhorar as propriedades dos plásticos no que diz respeito à sua força e durabilidade, para que pudessem competir com os metais e, para além disso, aumentar a sua resistência térmica e capacidade termo-oxidativa. Este período também foi marcado por grandes progressos na criação de misturas ou ligas de polímeros que foram denominadas de copolímeros (plásticos resultantes da mistura de dois monómeros de polímeros diferentes) (Crawford e Quinn, 2017b).

A partir de 1991, a criação de novos polímeros foi abandonada logo, desde este período e até aos dias de hoje, os avanços focaram-se na produção de novos copolímeros e plásticos de engenharia. Para além disso, foi também nesta altura que ocorreu o desenvolvimento exponencial de plásticos biodegradáveis devido às diversas evidências dos impactes da acumulação de plástico no ambiente (Crawford e Quinn, 2017b).

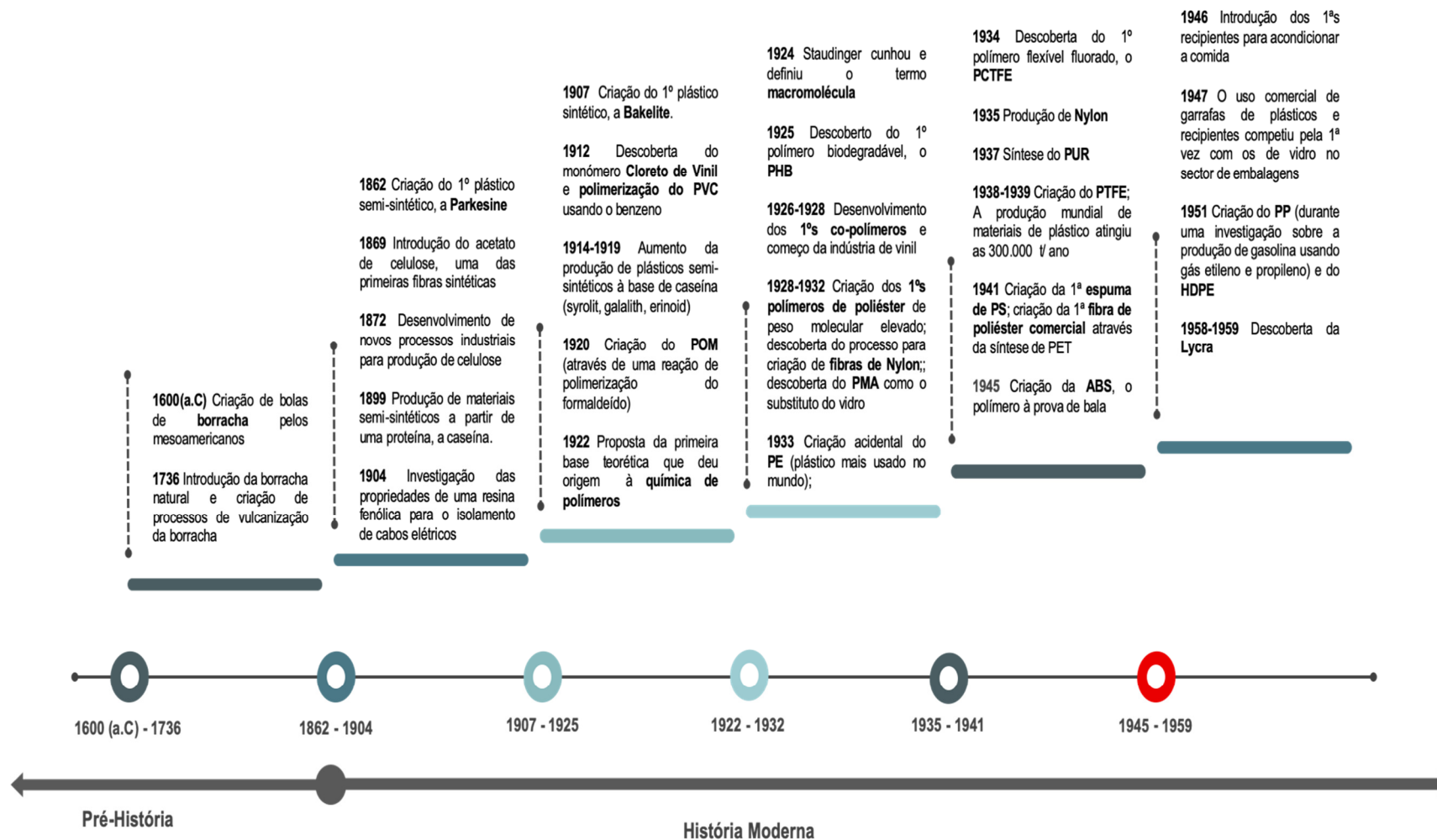


Figura 1. Evolução e marcos históricos da descoberta/criação dos diferentes tipos de plásticos existentes nos dias de hoje (Crawford e Quinn, 2017)

## 2.2 Categorias e tipos de plástico

Os plásticos sintéticos podem ser classificados em diversas categorias de acordo as suas propriedades físicas como, a resistência ao calor ou a resistência mecânica e, pela sua escala de produção (Jambeck *et al.*, 2017).

De acordo com a sua resistência ao calor, os plásticos podem ser classificados em:

- i) Termoendurecíveis, plásticos que adquirem uma forma rígida e após serem produzidos não são suscetíveis de serem moldados novamente e;
- ii) Termoplásticos, plásticos que podem ser moldados quando aquecidos e endurecem quando são arrefecidos, podendo ser suscetíveis de serem moldados várias vezes.

Na Tabela 1, encontram-se alguns exemplos dos diferentes tipos de plásticos que fazem parte das duas categorias descritas acima.




Tabela 1. Lista de plásticos sintéticos classificados como termoplásticos ou termoendurecíveis (Plastic Europe, 2018).

Termoplásticos		Termoendurecíveis	
Designação	Sigla	Designação	Sigla
Poliétileno	PE	Poliéster insaturado	--
Polipropileno	PP	Resinas epóxi	--
Policloreto de vinil	PVC	Resinas melaminicas	--
Politereftalato de etileno	PET	Éster de vinil	--
Poliestireno	PS	Silicone	--
Poliestireno expandido	EPS	Resinas fenólicas	--
Acrilonitrilo-butadieno-estireno	ABS	Resinas acrílicas	--
Poliamida	PA	Ureia-formaldeído	--
Policarbonato	PC	Poliuretano	PUR
Outros	--	Outros	--

Quanto à resistência mecânica (que determina o aspeto, a dureza e a rigidez do plástico), os plásticos sintéticos podem ser categorizados em dois grupos: i) resinas ou plásticos não fibrosos, e ii) fibras ou plásticos fibrosos (Geyer, Jambeck e Law, 2017).





Por último, tendo em conta a sua escala de produção, os plásticos sintéticos são classificados em plásticos de comodidade (ex. PE, PP, PVC, PS, PET), considerados os plásticos que mais possuem aplicações no dia-a-dia (ex. embalagens, sacos, garrafas, talheres de plástico), e plásticos de engenharia, considerados os polímeros de alta *performance* usados para diversas aplicações na indústria devido às suas excelentes propriedades (Crawford e Quinn, 2017d). Os plásticos de comodidade são aqueles que apresentam uma maior escala de produção devido ao seu grande leque de aplicações e consequentemente acabam por estar bastante difundidos. As principais características e usos dos diferentes tipos de plásticos de comodidade encontram-se descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Características dos plásticos mais usados assim como dados relativos à sua densidade e aplicações usuais (Crawford e Quinn, 2017d; UNEP, 2018a)

Código ASTM <sup>1</sup>	Características	Densidade s/aditivos (g cm <sup>-3</sup> )	Densidade c/aditivos (g cm <sup>-3</sup> )	Aplicações usuais	Produção Mundial (t) e Procura total (%) <sup>2</sup>
 PETE	PET ou PETE é um poliéster quimicamente estável; é um plástico transparente, rígido, reciclável, barato e leve. Durante a sua degradação, o risco de lixiviação de subprodutos para o ambiente é baixo.	1,3-1,4	-	Garrafas de bebidas Recipientes de comida Filmes e revestimentos Adesivos Lã Material para enchimento	18.830,000  5%
 HDPE	HDPE é versátil, geralmente usado em embalagens e reciclável. Aparece maioritariamente em cor branco, podendo também apresentar outras cores. O risco de lixiviação é baixo.	0,94-0,97	1,2-1,3	Embalagens para detergentes/bebidas/cremes Sacos de plástico Tubos de drenagem Azulejos	40.350,000  10%
 PVC	O PVC pode ser:  1. Rígido: quando apresenta uma boa estabilidade e propriedades que retardam a sua combustão e resistem à degradação química ou;  2. Flexível: quando é obtido pela adição de plastificantes ftálicos para amolecer o polímero.	1,3-1,6	1,3-1,7	Canalização Elétrica Tubos Calhas Revestimento Exterior Mangueiras de jardim Calçado  Pavimentos Tapetes	43.040,000  11%

<sup>1</sup> ASTM: organização internacional de criação voluntária de normas

<sup>2</sup> Dados retirados do relatório da UNEP (2018) referentes aos anos 2015, 2016 e 2017

Código ASTM <sup>1</sup>	Características	Densidade s/aditivos (g cm <sup>-3</sup> )	Densidade c/aditivos (g cm <sup>-3</sup> )	Aplicações usuais	Produção Mundial (t) e Procura total (%) <sup>2</sup>
	O LDPE é um plástico suave e flexível. Apresenta uma densidade mais baixa que a da água e possui boas propriedades repelentes contra a mesma. Encontrado muitas vezes a flutuar em águas superficiais.	0,89-0,94	-	Sacos de plástico Recipientes de comida Filmes de plástico agrícolas Mobiliário de exterior	45.730,000  12%
	O PP é considerado um dos polímeros mais leves e versáteis, tem um elevado ponto de fusão e o seu uso é adequado para aplicações de elevada temperatura como por ex. o transporte de líquidos quentes.	0,89-0,91		Rolhas de garrafas Tampas de recipientes Fita cola Tubos Cordas Peças para automóveis Mobiliário de exterior	61.870,000  16%
	O PS pode apresentar 3 formas: rígido, quebradiço ou espuma. Este plástico representa um grande perigo para a fauna marinha devido à presença residual de um monómero cancerígeno, o estireno.  Existem evidências que o PS pode lixiviar estireno para os alimentos quando sujeito ao calor.	1,04-1,08  0,015-0,03	1,2-1,5  -	Talheres e louça descartável Recipientes de comida rígidos descartáveis  Embalagens de espuma Caixas de espuma Isolamento térmico	18.830,000  5%
	Categoria que engloba todos os outros tipos de plásticos (termoplásticos e termoendurecíveis) existentes podendo englobar também plásticos compostáveis ou biodegradáveis.	-	-	Aplicações na indústria automóvel e de aviação Fibras Calçado Aplicações elétricas e eletrónicas	159.523,501  41%

### 2.3 Visão global da produção de plástico

O plástico, comparativamente com outros materiais (vidro, metal, madeira, etc), é usado em diversos setores da atividade humana, desde vestuário a alimentação, edifícios, eletrodomésticos, comunicação, transporte e medicina. Todos os anos são desenvolvidas novas aplicações utilizando os plásticos como matéria-prima e a substituição de outros materiais por plásticos ainda continua em expansão em diversos setores (Worm *et al.*, 2017).

Mundialmente, cerca de 30% do plástico produzido é consumido pelo setor das embalagens, seguido dos setores da construção (17%), dos transportes (12%) e dos bens institucionais e de consumo (10%).

A Ásia apresenta a maior produção global de plástico (50,1%), sendo a China o maior produtor mundial (29,4%), seguido da Europa (18,5%) e da NAFTA)<sup>3</sup> (17,7%) (Worm *et al.*, 2017; Plastic Europe, 2018).

Os plásticos não fibrosos representam cerca de 69% da produção global e apresentam a seguinte distribuição: PE (36%), PP (21%) e PVC (12%) seguidos do PET, PUR e PS (<10% cada). Quanto aos plásticos fibrosos, a sua produção foi de 31%, sendo que destes, 70% foi usado para a produção de poliéster. No global, 92% do plástico produzido é do tipo: PE, PP, PVC, PET, PUR, PS e PP&FA (Poliéster, Poliamida e Fibras acrílicas) (Geyer *et al.*, 2017).

De acordo com Andrady (2017), nas duas últimas décadas, o aumento da produção global de plástico comparativamente ao crescimento populacional mostra que o consumo de plástico per capita aumentou (Figura 2).

---

<sup>3</sup> NAFTA: Tratado Norte Americano de Livre Comércio é um acordo entre o Canadá, o México e os Estados Unidos da América.

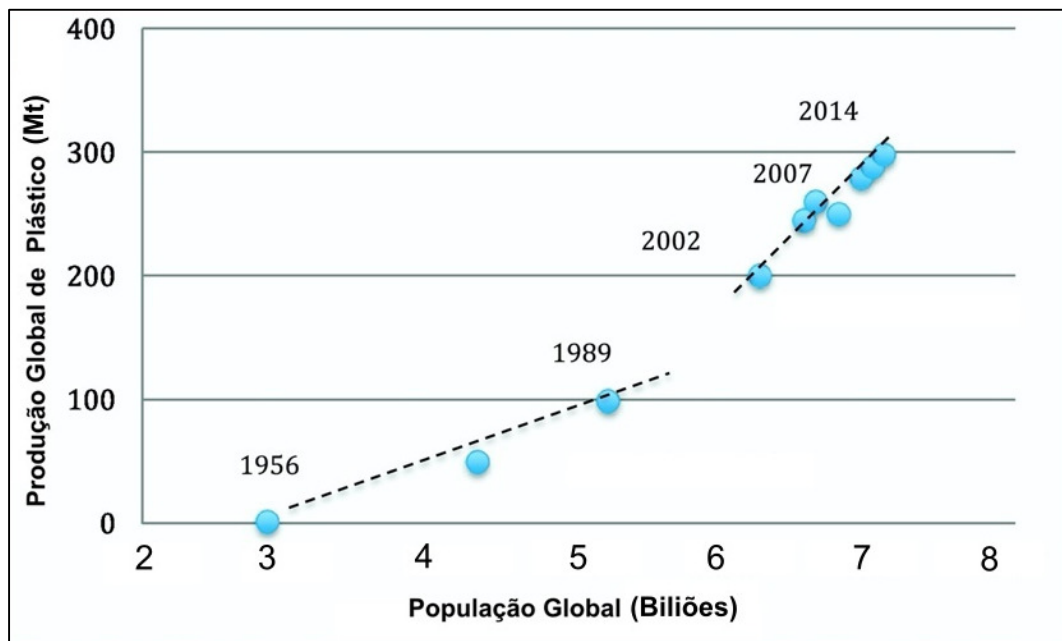


Figura 2. Mudanças na produção global de plástico comparativamente ao crescimento populacional.

Adaptado: Andraday (2017)

De acordo com Macarthur (2017), se a tendência de produção de plástico se mantiver a mesma, estima-se que, até 2050, a produção global anual de plástico aumente para os 850 a 1124 Mt e que a partir desta data exista mais plástico no oceano (em massa) do que peixes (Figura 3).

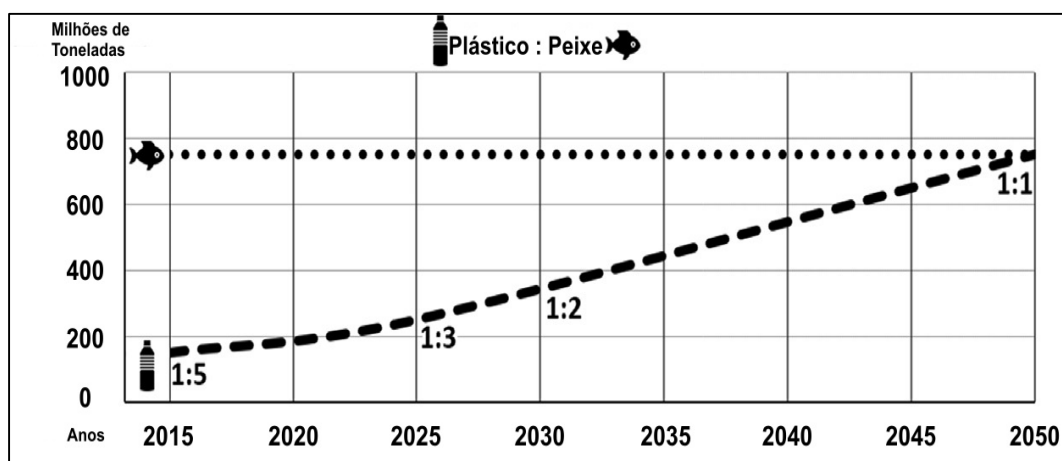


Figura 3. Rácio entre a produção global de plástico até 2050 e a quantidade de peixe nos oceanos (em massa). Adaptado: Crawford e Quinn, 2017



### 2.3.1 Produção de plástico a nível europeu

Em 2017, a produção de plástico chegou aos 64,4 milhões de toneladas. A produção de PE, PP e PVC representou cerca de 47% do total. O maior consumidor do plástico foi o setor das embalagens (39,7%), seguido pelo setor da construção (19,8%) e do automóvel (10,1%) (Figura 4).

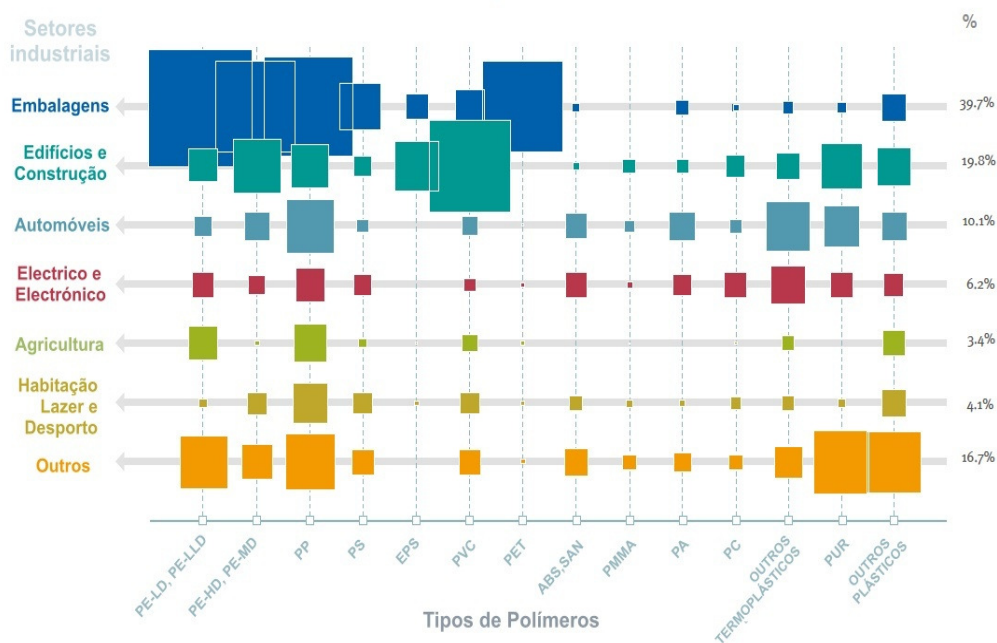


Figura 4. Percentagem de produção de plástico pelos diferentes setores industriais na Europa em 2017.  
Adaptado: Plastic Europe (2018)

A indústria do plástico é responsável por criar cerca de 1,6 milhões de empregos e é considerada a 7ª maior indústria a nível europeu apresentando a mesma contribuição de valor acrescentado que a indústria farmacêutica (Plastic Europe, 2018).

## 2.4 Resíduos de plástico, gestão e processos de degradação

### 2.4.1 Resíduos de plástico e sua degradação

A produção de plástico é nos dias de hoje maioritariamente influenciada pelo setor das embalagens. O aumento deste setor, ao longo dos anos, foi acelerado por uma mudança comportamental, pois deixou-se de lado a reutilização de materiais para

se produzir materiais de plástico de uso único<sup>4</sup>. Consequentemente este passou a ser um dos setores com maior quota de mercado na produção de plástico (Geyer *et al.*, 2017).

Os materiais de plástico de uso único estão hoje largamente difundidos em múltiplas aplicações no dia-a-dia e, caracterizam-se por serem produzidos para deposição imediata após serem utilizados apenas uma vez (Geyer *et al.*, 2017; MacArthur, 2017). De todo o plástico produzido, anualmente, cerca de 33% foi concebido para não ser reutilizado, sendo descartado num período de aproximadamente um mês após a sua produção (Geyer, Jambeck e Law, 2017)

Os resíduos de plástico podem ter três fins distintos (Geyer *et al.*, 2017):

- i) a reciclagem;
- ii) a destruição térmica, como por exemplo a incineração ou a pirólise;
- iii) a deposição em aterro.

A reciclagem é um dos fins tecnicamente mais atrativo para a gestão dos resíduos de plástico. Contudo esta acaba apenas por atrasar, mas não evita a deposição final destes em aterro devido há grande probabilidade de contaminação e mistura de plásticos que resultará na produção de plásticos com baixo valor técnico e económico que não serão novamente reciclados (Geyer *et al.*, 2017). Como consequência estes têm tendência a acumular-se nos aterros representando hoje cerca de 16% dos resíduos urbanos produzidos mundialmente (Crawford e Quinn, 2017c).

Segundo MacArthur (2017), cerca de 95% do valor económico destes materiais de plástico é perdido anualmente, o que corresponde monetariamente a cerca de 80 a 120 biliões de dólares perdidos. Apenas 14% dos resíduos de plástico são recolhidos para reciclagem e apenas 5% do valor económico destes materiais é retido quando se lhe dá um novo uso. Comparativamente a outros materiais, como o papel (58%), o ferro e o aço (70-90%), o plástico ainda apresenta taxas de reciclagem muito baixas.

A má gestão dos resíduos de plástico e os comportamentos humanos, como o abandono de materiais de plástico em locais inadequados, são os dois maiores fatores do aumento da poluição causada pelos plásticos, tornando-os num dos materiais mais ubíquos deste milénio (Sebille *et al.*, 2015).

---

<sup>4</sup> Plásticos de uso único, também referidos como “plásticos descartáveis”, são os plásticos mais frequentemente usados no setor de embalagens e incluem itens destinados a serem usados apenas uma vez antes de serem descartados ou reciclados.

## 2.4.2 Degradação dos resíduos de plástico nos ecossistemas marinhos

Em 2015 estimou-se que cerca de 8 Mt de resíduos de plástico foram parar aos oceanos e prevê-se que, até 2050, haja um aumento para cerca de 32 Mt (Crawford e Quinn, 2017c).

As propriedades inerentes dos plásticos (ex. composição química) influenciam largamente a sua presença e persistência no ambiente. Alguns tipos de plástico (ex. PVC) são mais resistentes do que outros quando estão sujeitos aos diversos agentes de degradação (ex. radiação UV). Na Tabela 3, encontram-se descritos os vários processos de degradação a que podem estar sujeitos os resíduos de plástico no ecossistema marinho.

A fase inicial de degradação dos resíduos de plástico ocorre pela ação da radiação UV, resultante da exposição solar. Contudo, quando já não existe exposição solar, a degradação pode continuar por via termo-oxidativa durante algum tempo. Comparativamente aos outros agentes, a radiação UV apresenta a maior magnitude de degradação (Andrady, 2011).

Em praias, os resíduos de plástico estão expostos a ondas, a fauna selvagem, e quantidades significativas de calor e frio e luz solar. Logo, é expectável que os plásticos nestes locais estejam mais suscetíveis a processos foto-oxidativos e termo-oxidativos.

Tabela 3. Processos de degradação a que estão sujeitos os plásticos no ecossistema marinho (Andrady, 2011).

<b>Tipo de degradação</b>	<b>Características</b>
Biodegradação	Resultante da ação de microorganismos
Fotodegradação	Resultante da ação da radiação UV (usualmente referindo-se à luz do sol)
Degradação termo-oxidativa	Resultante de uma degradação oxidativa lenta a temperaturas moderadas
Degradação térmica	Resultante da ação de elevadas temperaturas
Hidrólise	Resultante da reação com água

A cinética de degradação dos resíduos de plástico pode ser alterada quando, na fase de produção do plástico, são adicionados aditivos que têm como função melhorar a sua estabilidade e durabilidade e, conseqüentemente aumentar a sua proteção contra agentes ambientais e biológicos (Crawford e Quinn, 2017d; SAPAE, 2019).

Por último, após o seu transporte e a estarem sujeitos a processos de degradação, os plásticos acabam por se fragmentar. Os fragmentos de plástico podem ser extremamente diversos porque podem: i) ser compostos por diferentes polímeros, ii) ter sido originados por diferentes processos de degradação; iii) ter diferentes formas e, iv) ter diferentes tamanhos.

Os tipos e as quantidades de fragmentos de resíduos de plástico, que se encontram nas praias, dependem de diversos fatores como: a topografia, as correntes oceânicas, a pluviosidade, a proximidade a fontes de resíduos, e as atividades levadas a cabo no local (Corcoran, Biesinger e Grifi, 2009). A presença destes fragmentos nos ecossistemas marinhos é considerada um fator de stress para a fauna, causa um impacto visual negativo e é uma adição antiética para a natureza. Na Europa, a limpeza destes fragmentos das zonas costeiras e das praias acarreta gastos na ordem dos 630 milhões de euros (UNEP, 2018b).

Apesar de ainda não se ter conhecimento sobre a velocidade à qual ocorre a degradação dos plásticos, é irrefutável que estes fragmentos se vão paulatinamente decompondo até formarem fragmentos de menores dimensões, denominados de microplásticos (SAPAE, 2019).

## 2.5 Descoberta e definição de microplásticos

O termo “microplástico” apareceu, pela primeira vez, em 1968 numa publicação feita pelo Laboratório de Materiais das Forças Aéreas dos Estados Unidos da América para descrever a deformação sofrida pelos plásticos como resposta à aplicação de uma força externa (Crawford e Quinn, 2017e).

Em 1972, foi reportado pela primeira vez, vastas quantidades de pequenas partículas de plástico a flutuar na superfície do mar da Saragoça, que foram denominadas na altura de “partículas de plástico”. Contudo, só em 2004 é que foi introduzida uma definição de microplásticos, partículas de plásticos de tamanho inferior a 5 mm na sua maior dimensão, pela Administração Nacional do Oceano e da Atmosfera (NOAA), que ainda vigora nos dias de hoje (Crawford e Quinn, 2017e).

Em 2009, a NOAA realizou um *workshop* onde que foram analisados e discutidos vários aspetos sobre o conhecimento que se tinha naquela altura dos possíveis efeitos da presença dos microplásticos no ecossistema marinho. Um dos aspetos abordados foi a definição dos limites de tamanho para análise dos microplásticos. Embora tenha sido definido como limite superior os 5 mm, esta escolha foi realizada apenas tendo em conta os possíveis efeitos ecológicos que estes pudessem ter no ecossistema em vez da sua capacidade de bloqueio do trato gastrointestinal da fauna selvagem. Este limite mantém-se até hoje e de acordo com a SAPAE (2019), é arbitrário pois não existe nenhuma diferença entre o comportamento ambiental dos microplásticos e dos plásticos de maiores dimensões.

Nos últimos anos, têm sido propostas novas definições para o termo “microplástico”. A mais recente foi apresenta por SAPAE (2019), que definiu os microplásticos como sendo partículas de plástico de diferentes formatos presentes no ar, solo, rios, oceanos, biota e em diversos componentes da dieta humana. Contudo, nenhuma destas novas propostas foi ainda aceite. Segundo Sánchez-Nieva *et al.* (2017), ainda não existe um consenso sobre os limites de tamanho usados para a sua análise visto que desde a sua definição ainda não foi estabelecido o limite inferior.

Besley *et al.* (2017) declara que apesar de muitos autores aceitarem e definirem nos seus estudos os microplásticos como partículas de plástico com dimensão <5 mm não identificam, porém, os limites de tamanhos superior e inferior das partículas analisadas. Para além disso, existem cada vez mais autores a abandonarem o limite superior definido (5 mm), focando-se exclusivamente na análise de microplásticos (<1 mm) capazes de serem ingeridos por pequenos organismos aquáticos (Besley *et al.*, 2017; Crawford e Quinn, 2017e).

Alguns exemplos da arbitrariedade existente quanto ao tamanho de análise dos microplásticos, são o de Nuelle *et al.* (2014) que analisou microplásticos entre <1 mm a 0,045 mm, ou de Imhof *et al.* (2012) e Kedzierski *et al.* (2016) que dividiram os microplásticos por tamanhos, criando novas categorias assim como novos termos. Assim como estes dois últimos trabalhos, existem cada vez mais investigadores que têm proposto sistemas standardizados (Crawford e Quinn, 2017e) que ainda carecem de aprovação.

## 2.6 Microplásticos primários e secundários

Os microplásticos são classificados, de acordo com a fonte pela qual tiveram origem, em microplásticos primários ou microplásticos secundários (Crawford e Quinn, 2017e; SAPAE, 2019).

Os microplásticos primários (Figura 5) são partículas de plástico propositadamente fabricadas para aplicações específicas. Um dos exemplos é a produção de microesferas para a indústria de cosmética e atividades de decapagem mecânica. Para além disso, os microplásticos podem ser usados como matérias-primas (ex. *pellets*) para a produção de novos materiais de plástico (Crawford e Quinn, 2017e; Jiang, 2018).

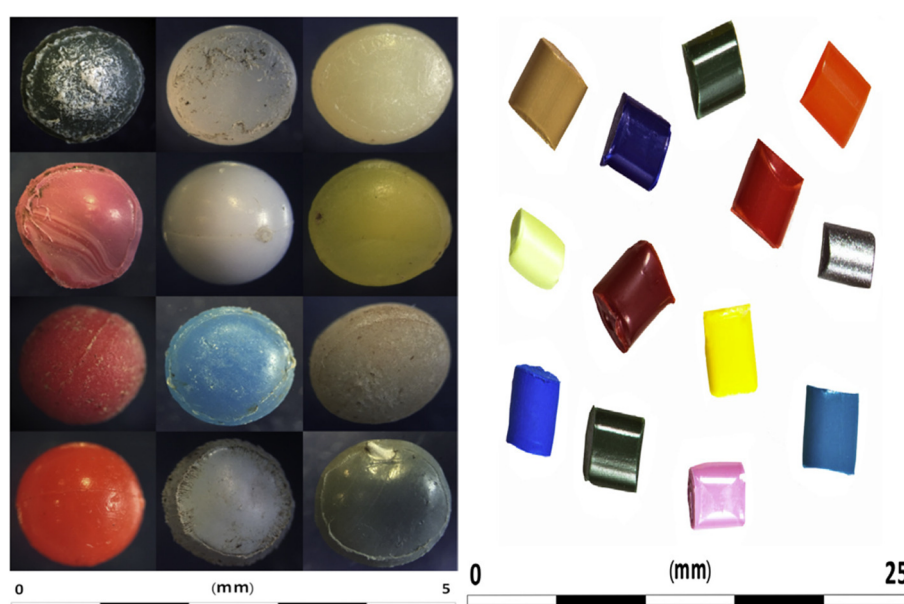


Figura 5. Exemplos de microplásticos primários: microesferas (à esquerda) e pellets (à direita) (Crawford e Quinn, 2017)

Estima-se que, na Europa, anualmente, cerca de 80 a 219 kt de microplásticos primários acabem nos oceanos, como resultado de descargas de efluentes industriais e domésticos, e que 8 kt (3,2-4,1%) sejam microesferas de PE, PP e PS resultantes do uso de produtos de higiene e cosméticos (Crawford e Quinn, 2017e; Jiang, 2018).

Para além destes, as fibras sintéticas também são consideradas como microplásticos primários visto que estas são propositadamente produzidas, em pequenas dimensões, para serem usadas na produção de vestuário (Crawford e Quinn, 2017e).

Os microplásticos secundários (Figura 6) são aqueles que resultam da fragmentação de plásticos de maiores dimensões. A sua taxa de produção está

dependente das características do plástico, do grau de degradação e da energia (ex. térmica, mecânica e química) presente no local (Arthur, Baker e Bamford, 2009; Crawford e Quinn, 2017e).

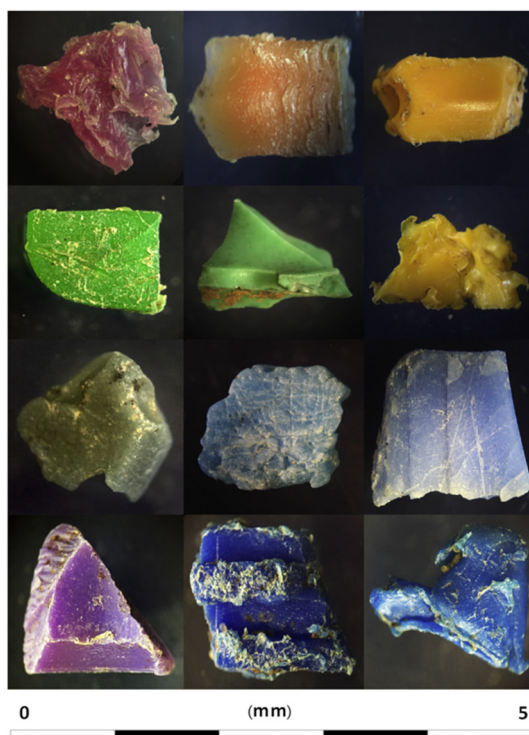


Figura 6. Exemplos de microplásticos secundários (Crawford e Quin, 2017)

A degradação de fibras sintéticas resultantes do processo de lavagem de vestuário são um dos exemplos de microplásticos secundários. Segundo, Crawford e Quinn (2017), as microfibras mais comuns (poliéster, poliamida e acrílico) são uma das categorias de microplásticos mais abundantes encontradas em amostras ambientais. Num processo de lavagem, de apenas uma peça de roupa, podem ser libertadas mais de 1900 microfibras (Browne *et al.*, 2011).

Outro exemplo de microplásticos secundários são os revestimentos e as tintas usados para a proteção de peças de metal de barcos recreativos e de pesca. Os microplásticos resultam do processo de abrasão sofrido por estes. Para além disso, no ambiente marinho outros microplásticos secundários acabam por resultar da degradação de equipamentos de pesca que são abandonados, perdidos ou descartados (SAPAE, 2019).

Em zonas urbanas, o desgaste e a degradação de pneus e partículas de pneus antigos usadas para o preenchimento de relva artificial são uma das principais fontes de microplásticos de borracha no ambiente (SAPAE, 2019).

## 2.7 Legislação atual sobre microplásticos

O plástico é considerado a categoria mais abundante dos resíduos marinhos, logo, os mesmos regulamentos a que estes estão sujeitos aplicam-se também aos microplásticos. Existem atualmente diversos instrumentos (leis, convenções, acordos, regulamentos, estratégias, planos de ações, programas e diretrizes) que são desenhados por agências internacionais e regionais como por exemplo: as Nações Unidas (UN), a Organização Marítima Internacional (IMO), a Convenção para a Proteção do Meio Marinho do Atlântico Nordeste (OSPAR), a Comissão Europeia (EC), a Comissão de Proteção do Meio Marinho do Báltico (HELCOM), entre outros, para regular os microplásticos (Crawford e Quinn, 2017e). Porém, um dos principais problemas na criação de novos instrumentos legislativos é a morosidade do processo, visto que é necessário um levantamento das evidências científicas para construir um argumento, seguido da escrita, revisão, aprovação e implementação deste (Carole *et al.*, 2018; SAPAE, 2019).

Maioritariamente, os instrumentos legislativos existentes, que se encontram em uso ou em fase de aprovação, incidem, sobretudo, no controlo e gestão dos microplásticos através da redução/proibição da produção de microplásticos primários (ex. microesferas) e de plásticos de uso único (ex. talheres, copos descartáveis, etc.).

### 2.7.1 Legislação aplicável aos microplásticos a nível mundial

A UNEP, em 2018, realizou um levantamento das principais leis e regulamentos existentes em 127 dos 192 países do mundo, para três grandes grupos de resíduos de plástico: i) os sacos de plástico, ii) os plásticos de uso único e iii) as microesferas (Carole *et al.*, 2018). Estes três grupos foram considerados os maiores poluidores do ecossistema marinho. Relativamente aos microplásticos foi dado destaque ao grupo das microesferas e, segundo o relatório publicado, apenas oito países aprovaram leis ou regulamentos a nível nacional para a gestão destas (Tabela 4) e, outros quatro, incluindo também os países da EU, estão em processo de aprovação de instrumentos legislativos.



Tabela 4. Visão geral da legislação e das políticas mundiais sobre microesferas. Adaptado: UNEP (2018b)

<b>Legislação/ proposta</b>	<b>País</b>	<b>Data</b>	<b>Tipo de proibição</b>	<b>Estado e resultados</b>
Lei para Águas livres de microesferas	Estados Unidos da América	Dezembro, 2015	Produção, importação e venda	Aprovada para produtos com microesferas que acabam nos sistemas de drenagem municipal
Lei para a recuperação da biodiversidade, natureza e paisagem	França	Janeiro, 2018	Venda	Aprovada para produtos de cosmética e para cosméticos de lavagem
Lei Geral de Orçamentos	Itália	Janeiro, 2018	Venda	Aprovada para cosméticos de lavagem
Lei da Proteção do Ambiente	Canadá	Julho, 2015	Produção, importação e venda	Aprovados e com implementação a decorrer
Regulamento sobre microesferas nos produtos de higiene pessoal		Junho, 2017		
Acordo Voluntário com a Indústria para terminar com a utilização de microesferas	Austrália	Dezembro, 2018	Produção e venda	Aprovado e publicado um protocolo de monitorização e garantia
Regulamento sobre as normas de segurança para a produção de cosméticos	República da Coreia	Dezembro, 2017	Produção e venda	Emendas em desenvolvimento
Acordo com a EU para proibição de utilização de microesferas	Países Baixos Áustria Luxemburgo Bélgica Suécia	Novembro, 2010	Produção e venda	Implementação a decorrer

### 2.7.2 Legislação aplicável aos microplásticos a nível europeu

Na Europa, os microplásticos estão abrangidos pelo descritor 10 da Diretiva-Quadro Estratégia Marinha 2008/56/EC (MSFD). Nesta diretiva é salientada a necessidade de determinar as quantidades, as propriedades e os potenciais impactes destas partículas (Crawford e Quinn, 2017e). Além deste, existem outros instrumentos legislativos relevantes para a minimização, o controlo e a gestão da produção de resíduos de microplásticos que se encontram descritos na Tabela 5. Estes instrumentos têm como base o “Princípio da Precaução”, que assenta na permissão de adoção de medidas de precaução quando não há evidências científicas suficientes sobre um

problema, e a falta de ação sobre este pode implicar graves consequências para a sociedade e para o ambiente (SAPAE, 2019).

Em novembro de 2014, os membros do Parlamento Europeu propuseram que fosse proibida a produção de plásticos oxo-degradáveis dentro da EU. Esta emenda não foi aceite. Contudo, foi realizada uma emenda à Diretiva de Embalagens e Resíduos de Embalagens 94/62/EC para que sejam determinados os impactes causados por estes tipos de plásticos no ambiente. Em maio de 2018, a EC propôs uma nova diretiva 2019/904/EU para a redução do impacte causado pelos plásticos de uso único. Esta nova diretiva propõe reduzir a poluição gerada pelos dez tipos de materiais de plástico mais frequentemente encontrados nas praias Europeias (ex. talheres descartáveis, copos, palhinhas, etc.) e por certos materiais de pesca.

Tabela 5. Visão geral da legislação e políticas europeias sobre plásticos e microplásticos. Adaptado: SAPAE (2019)

Legislação	Data	Estado e resultados	Matriz ambiental	Foca os microplásticos
Legislação para Produtos - Introdução no mercado e uso aprovado				
REACH (EC 1907/2006) Plásticos oxo-degradáveis e microplásticos intencionalmente adicionados	Data de implementação encontra-se em discussão	ECHA vai propor uma restrição na introdução e uso de microplásticos no mercado até janeiro de 2019.	Solo Água	Sim
Plásticos de uso único e materiais de pesca (COM 2018/340)	Maio, 2018	Processo legislativo a decorrer	Água (Marinha)	Sim
Embalagens e Resíduos de embalagens (94/62/EC)	Agosto 2018	Versão revista à espera de transposição	Solo Água	Não

<b>Legislação</b>	<b>Data</b>	<b>Estado e resultados</b>	<b>Matriz ambiental</b>	<b>Foca os microplásticos</b>
Regulamento para Materiais de Contato com Alimentos (1935/2004/EC) e Regulamento de materiais e objetos de matéria plástica (10/2011/EC)	Agosto, 2016	Emendas em desenvolvimento	Solo Água	Não
Legislação para Resíduos e Emissões no ambiente				
Diretiva Emissões industriais (2010/75/EU)	Novembro, 2010	A decorrer o documento de referência sobre as melhores técnicas disponíveis	Solo Água	Não
Diretiva Quadro da Água	Maio, 2018	Versão revista à espera de transposição	Solo Água Ar	Não
Embalagens e Resíduos de embalagens (94/62/EC)	Maio, 2018	Versão revista à espera de transposição	Solo Água	Não
Diretiva Aterro (1999/31/EC)	Maio, 2018	Versão revista à espera de transposição	Solo Água Ar	Não
Instalações de receção Portuária (Proposta)	Janeiro, 2018	Processo legislativo a decorrer	Água (Marinha)	Não
Diretiva Resíduos urbanos e Tratamento de água (91/271/ECC)	Maio, 2018	Em revisão	Água doce	Não
Legislação ambiental e qualidade do ambiente recetor				
Diretiva qualidade da água para consumo humano (98/83/EC) Proposta de revisão (COM/2017/753)	Dezembro, 2017	Processo legislativo a decorrer	Água doce	Sim (Não foi mencionado na proposta de revisão)

<b>Legislação</b>	<b>Data</b>	<b>Estado e resultados</b>	<b>Matriz ambiental</b>	<b>Foca os microplásticos</b>
Diretiva Quadro da Água	Dezembro, 2000	A decorrer a revisão	Água doce	
Diretiva Quadro da Estratégia Marinha (2008/56/EC), emenda da diretiva 2017/845/EC e decisão da EC (2017/848/EC)	Junho, 2018	Implementação a decorrer	Água doce	Sim (referido como resíduos marinhos de tamanho micro)
Diretiva da Qualidade do Ar Ambiente	Agosto, 2015	A decorrer a revisão	Ar	Não
Estratégias (a implementação não é obrigatória)				
Estratégia europeia sobre os plásticos (COM/2018/028)	Janeiro, 2018	--	Solo Água Ar	Sim
Plano de Ação Europeu para a Economia Circular	Dezembro, 2015	--	Solo Água Ar	Não

## 2.8 Problemática da presença dos microplásticos no ambiente

Os microplásticos são resultantes de uma sociedade cada vez mais consumista e como tal, a poluição causada por estes tem vindo a aumentar.

O principal problema na gestão da poluição e dos efeitos dos microplásticos no ambiente prende-se no facto de ainda existirem incertezas quanto à sua origem, à sua interação com as diferentes matrizes ambientais e ao seu destino final. Estas incertezas acabam por dificultar a avaliação da extensão dos impactes destes fragmentos no ambiente (SAPAE, 2019).

Por exemplo, para os ecossistemas marinhos as fontes de origem dos microplásticos já foram extensivamente mencionados em artigos. De facto, muitos artigos consideram que os sistemas terrestres e fluviais são as únicas fontes de origem e de transporte dos microplásticos para os oceanos (Horton *et al.*, 2017). Contudo, apesar deste ecossistema ser o mais investigado ainda estão em falta métodos eficazes

para quantificar os microplásticos nas suas fontes de origem, assim como, nas suas vias de entrada para os oceanos. Para além disso, ainda não é possível rastrear a fonte, e o transporte a que esteve sujeito um microplástico quando este é analisado em amostras ambientais (SAPAE, 2019).

Atualmente tem havido cada vez mais estudos que comprovam a existência de outras fontes de origem dos microplásticos nos ecossistemas marinhos. A presença de microplásticos em ecossistemas fluviais, solo e atmosfera têm sido cada vez mais estudados e são considerados como fontes de origem e de transporte dos microplásticos para os ecossistemas marinhos. Contudo, pouco se conhece sobre como funcionam esses mecanismos de transporte e os métodos para a sua quantificação ainda se encontram em desenvolvimento (SAPAE, 2019).

Nos ecossistemas, principalmente marinho, os processos de degradação a que estão sujeitos os microplásticos durante o seu transporte e deposição encontram-se bem definidos. Contudo, ainda existem algumas incertezas relativamente à escala temporal e ao funcionamento destes processos nos microplásticos tanto para o ecossistema marinho como para os restantes. Para o caso específico do processo de biodegradação, ainda existem muitas incertezas se este realmente ocorre e a forma como ocorre nos diferentes ecossistemas (Crawford e Quinn, 2017d; SAPAE, 2019).

Apesar destas incertezas sobre a dinâmica de transporte e os processos de degradação a que estão sujeitos os microplásticos, vários avanços têm sido realizados para suprir estas lacunas e novos trabalhos de quantificação realizados já incluem a análise dos microplásticos em novas matrizes como, por exemplo, solos, afluentes e fezes humanas.

## 2.9 Impactes da presença dos microplásticos no ambiente marinho

Desde a descoberta dos microplásticos no ecossistema marinho, a preocupação com os possíveis efeitos que estes provocam no ambiente tem aumentado. Contudo, apesar das várias tentativas para determinar os efeitos dos impactes que estes podem causar nos ecossistemas, ainda pouco se conhece sobre os efeitos que estes podem ter na saúde humana e de que forma podem afetar a economia (Beaumont *et al.*, 2019).

Vários autores inferem a capacidade de adsorção de poluentes, como os poluentes orgânicos persistentes (POP's), e metais pelos microplásticos (Andrady, 2017; Crawford e Quinn, 2017d; Alimba e Faggio, 2019; Beaumont *et al.*, 2019). Estes,

no ecossistema marítimo, acabam por ser confundidos como alimento e são ingeridos pela fauna existente. Para além disso, alguns dos aditivos presentes na sua constituição apresentam toxicidade aguda e propriedades carcinogénicas que podem vir a causar danos ao sistema endócrino da fauna (Imhof *et al.*, 2012). A presença destes compostos dentro dos organismos aquáticos pode representar também um aumento do risco de bioacumulação devido à sua incorporação e biomagnificação através do consumo de presas por outros animais (Imhof *et al.*, 2012; Beaumont *et al.*, 2019).

Até então já foi demonstrado que os microplásticos podem induzir danos físicos e aumentar o nível de toxicidade em diferentes organismos aquáticos. Por exemplo, em 2005 foram encontrados pequenos pedaços de plástico numa carcaça de gaivota bebé e, após terem sido feitas algumas investigações, comprovou-se que os pedaços de plástico pertenciam a um avião que tinha sido abatido durante a II guerra mundial (Andrady, 2017; Crawford e Quinn, 2017b).

Outro aspeto importante dos impactes causados pelos microplásticos é o impacto visual da sua presença nos oceanos que pode levar à diminuição do turismo, principalmente em áreas costeiras (Beaumont *et al.*, 2019; SAPAE, 2019).

Outra evidência dos efeitos da poluição causada pelos plásticos foi referida por Patricia *et al.* (2013), após ter realizado uma investigação levada a cabo numa das ilhas do Havai onde descobriu um novo tipo de rocha, que denominou de “plastiglomerate”. Esta rocha foi analisada e verificou-se que possuía na sua constituição detritos orgânicos, grãos de rochas sedimentares e plástico derretido (Crawford e Quinn, 2017b).

Por último, os impactes causados pelos microplásticos ainda não foram totalmente avaliados mas, estima-se que a presença destes possa culminar num declínio de 1-5% da capacidade do ecossistema marinho de prestar serviços que de acordo com Beaumont *et al.* (2019) pode representar uma perda anual de 500-2500 biliões de dólares.

## 2.10 Extração e quantificação de microplásticos em areia de praia

A metodologia usada para a separação de microplásticos de sedimentos é influenciada pelas características físicas (tamanho, forma e densidade) tanto dos microplásticos como dos sedimentos (Crawford e Quinn, 2017f).

A flotação é considerada uma técnica de separação por densidades que consiste no uso de um líquido (água, sais, entre outros) de uma determinada densidade

que permita remover os microplásticos de uma amostra de areia, como apresentado na Figura 7.

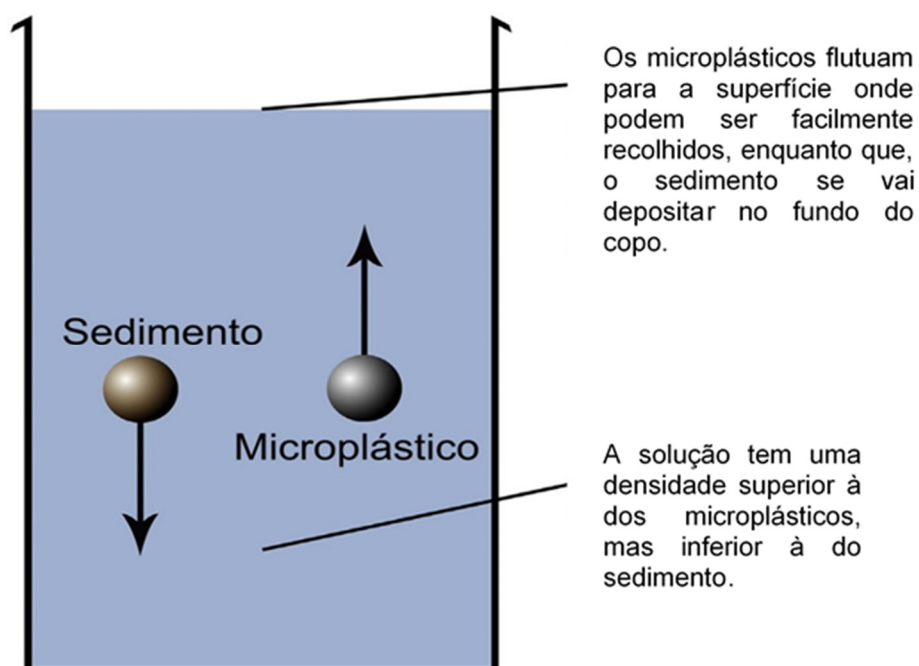


Figura 7. Separação por densidades de microplásticos e de sedimentos. Adaptado: Crawford (2017f)

Esta técnica permite que microplásticos de diferentes densidades sejam extraídos (Crawford e Quinn, 2017f), sendo a mais usada pela comunidade científica (Anexo I). Os tipos de sedimentos em que esta técnica foi maioritariamente aplicada são os marinhos, contudo existem alguns autores que procederam à extração com outros tipos de sedimentos como, estuarinos (Thompson *et al.*, 2004; Ng e Obbard, 2006; Browne, Galloway e Thompson, 2010) e, fluviais (Imhof *et al.*, 2012).

Para além disso, os tipos de plástico escolhidos também são determinantes para que esta técnica funcione. Assim, é possível inferir dois aspectos, (1) a densidade dos microplásticos (Tabela 2) é variável logo isso afetará a sua distribuição espacial no ecossistema marinho e, (2) a presença de aditivos influencia a escolha da metodologia para a sua extração (Crawford e Quinn, 2017e). Do levantamento bibliográfico realizado, foi possível perceber que os microplásticos mais extraídos diretamente de sedimentos ou, usados em ensaios de recuperação, correspondem aos tipos de plásticos mencionados na Tabela 1.

Quanto às diversas soluções, a solução de NaCl ( $1,2 \text{ g/cm}^3$ ) é a mais usada. Contudo, é consensual que esta solução não extrai microplásticos de elevada

densidade (ex. PVC) (Nuelle *et al.*, 2014; Kedzierski *et al.*, 2017). Sánchez-Nieva *et al.* (2012) usando uma solução de NaCl de elevada pureza (99,5%) com a densidade de 1,2 g/cm<sup>3</sup> conseguiu extrair entre 81-95% de HPDE. Tendo em conta que é frequente o uso de aditivos para melhorar as características dos plásticos e considerando que o HDPE pode atingir uma densidade até 1,3 g/cm<sup>3</sup>, este autor conseguiu extrair um tipo de microplástico usando uma solução de densidade mais baixa (Crawford e Quinn, 2017d; Sánchez-Nieva *et al.*, 2017).

Para a extração de microplásticos de elevada densidade (ex. PVC, PS, PET, entre outros) outras soluções têm vindo a ser usadas como: o cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>), o politungstato de sódio (3Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·9WO<sub>3</sub>), o iodeto de sódio (NaI) e o cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) (Corcoran, Biesinger e Grifi, 2009; Nuelle *et al.*, 2014; Kedzierski *et al.*, 2016).

A maior parte dos artigos avaliados apresentaram metodologias de extração usando um sistema simples para flotação que consiste em adicionar a amostras de areia uma solução de um sal de densidade conhecida, e proceder à sua agitação manual realizando de seguida a decantação do sobrenadante e por último a quantificação dos microplásticos.

A agitação foi outra etapa que se constatou ser bastante variável, sendo realizada de forma manual (McDermid e McMullen, 2004; Thompson *et al.*, 2004; Ng e Obbard, 2006), por arejadores superficiais e de fundo (Imhof *et al.*, 2012; Nuelle *et al.*, 2014; Sánchez-Nieva *et al.*, 2017), por injeção da solução extratante (Imhof *et al.*, 2012; Kedzierski *et al.*, 2017; Hengstmann *et al.*, 2018) e até por rotores (Imhof *et al.*, 2012). Para além disso, os tempos de agitação também foram variáveis, desde segundos (Thompson *et al.*, 2004) até 24h (Imhof *et al.*, 2012).

Entretanto, os artigos mais atuais já apresentam novos aparatos como o de Imhof *et al.* (2012) que construiu um aparelho de extração, o MPSS (*Munich Plastic Sediment Separator*), que permite a extração de microplásticos com um tamanho entre 0,3-5 mm obtendo taxas de recuperação até 100%. Outros exemplos de novas técnicas são as colunas de elutriação como a de Kedzierski *et al.* (2016) que permitiu extrair microplásticos mais densos como PVC com taxas de recuperação entre 80-92%.

Por fim, outros autores como Corcoran *et al.* (2009), Nuelle *et al.* (2014), Dekiff *et al.* (2014), e Sánchez-Nieva *et al.* (2017) procederam a extrações faseadas usando dois sais com densidades diferentes para potenciar as suas extrações ou como no caso de Nuelle *et al.* (2014) diminuir os custos associados com o uso de soluções de sais de elevada densidade.



Para além disso, verificou-se que vários autores não apresentaram nos seus trabalhos, os tamanhos de análise dos microplásticos bem como as condições de implementação das suas metodologias (massa da amostra de areia, repetição da extração, agitação, entre outros).

Todos estes dados encontram-se resumidos no capítulo de Anexos, onde está apresentada toda a pesquisa bibliográfica necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

### 3 Metodologia

A implementação da metodologia proposta foi realizada no laboratório do I2A/ESAC.

Para atingir o objetivo deste trabalho foi inicialmente realizado uma pesquisa bibliográfica sobre as técnicas utilizadas para a extração de microplásticos em várias matrizes ambientais (secção 3.1). Com base nesta pesquisa e das condições laboratoriais existentes foi definido um procedimento de extração (secção 3.2). Em seguida, foram realizados ensaios de extração e cálculo das respetivas taxas de recuperação para os microplásticos (secção 3.3). Para tal, foram preparadas amostras de areia (secção 3.4) e de materiais de plástico mais usados no dia-a-dia, para serem usados nos ensaios de recuperação (secção 3.5). Por último, foram recolhidas amostras de areia em três praias em Angola e realizada a extração de microplásticos usando o procedimento desenvolvido previamente (secção 4.5).

Os **ensaios de recuperação** (secção 3.3) foram realizados para estimar a capacidade de extração de microplásticos pelo procedimento proposto.

#### 3.1 Pesquisa bibliográfica sobre as técnicas usadas para a extração de microplásticos em areia de praia

Para o levantamento das técnicas de extração já existentes foram consultadas as plataformas de pesquisa científica usando-se as seguintes expressões de pesquisa: i) “*microplastic sediments*” ii) “*microplastics beach*”, iii) “*microplastics sand*” e, iv) “*microplastics marine sediments*”.

Os artigos resultantes desta pesquisa foram analisados e em simultâneo foram recolhidas várias informações, tais como a matriz de análise, o método usado para a recolha, a preparação de amostras e o procedimento de extração usado. Os resultados desta pesquisa culminaram na elaboração do estado da arte, encontrando-se a tabela resultante no capítulo dos Anexos.

#### 3.2 Definição do procedimento laboratorial para extração de microplásticos

Para a escolha do procedimento de extração de microplásticos em areia de praia foram tidos em conta dois critérios: i) a facilidade de implementação da técnica de extração e ii) as condições existentes no laboratório do I2A/ESAC.

Com base nestes critérios foi escolhido entre a bibliografia pesquisada um procedimento de extração de microplásticos e analisada a viabilidade de implementação do mesmo no laboratório do I2A/ESAC. Para isso foi feito um inventário dos materiais, equipamentos e reagentes necessários, comparando com os existentes no laboratório.

### 3.3 Cálculo das taxas de recuperação de microplásticos

Para estimar a capacidade de extração de microplásticos pelo procedimento proposto foram realizados **ensaios de recuperação**. Estes ensaios consistiram na adição artificial de uma quantidade definida de microplásticos a amostras de areia limpa (*spiking*) seguida da extração destes microplásticos da amostra e sua quantificação em termos de massa. A taxa de recuperação foi calculada como a percentagem (em massa) de plásticos que se conseguiu recuperar da amostra em função da quantidade (em massa) de microplásticos que tinha sido adicionada inicialmente.

A taxa de recuperação é dada pela seguinte equação:

Taxa de recuperação (%)

$$= \frac{\text{massa de microplástico obtida no final da extração (g)}}{\text{massa de microplástico adicionada no início da extração(g)}} \times 100$$

Foram realizados vários ensaios de recuperação utilizando sempre areia limpa (preparada de acordo com a secção seguinte), e plásticos de diferentes granulometrias e tipos (preparados de acordo com a secção 3.5), de acordo com o apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Condições experimentais usadas para os ensaios de recuperação.

Ensaio de recuperação	Areia limpa (g)	Plástico adicionado (g)	Tipo de plástico
1	150	6,50	HDPE
2	150	6,50	LDPE
3	150	9,00	PP
4	150	9,00	PVC
5	150	10,50	PET
6	150	11,00	PS
7	150	0,40	EPS

Os ensaios de recuperação foram realizados em duplicado para todos os tipos de plástico. Foram calculadas as taxas de recuperação globais, mas também as taxas de recuperação para cada material de plástico e para as diferentes granulometrias.

Após terem sido extraídas e pesadas, as amostras foram inspecionadas usando um espectroscópio com câmara acoplada. Todas as frações granulométricas, da 1ª e 2ª flotação foram inspecionadas, antes e após a extração dos microplásticos.

Inicialmente, apenas se considerou a visualização da amostra após a extração. Contudo, após se ter percebido que existia uma grande quantidade de microfibras, decidiu-se avaliar as amostras antes e após a extração.

### 3.4 Preparação da areia para os ensaios de recuperação

A areia usada nos ensaios de recuperação foi recolhida à superfície na praia de Buarcos, Figueira da Foz (Lat: 40° 10' 4,14" N/ Long: 8° 53' 12,06" O) em junho de 2018. A areia foi transportada para o laboratório, colocada em tabuleiros e levada à estufa para secar (48h a 60°C). Após a secagem foi realizada a sua caracterização granulométrica, usando-se 5 crivos (0,05, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 mm). Cada fração obtida foi pesada individualmente sendo a análise granulométrica apresentada na Figura 8.

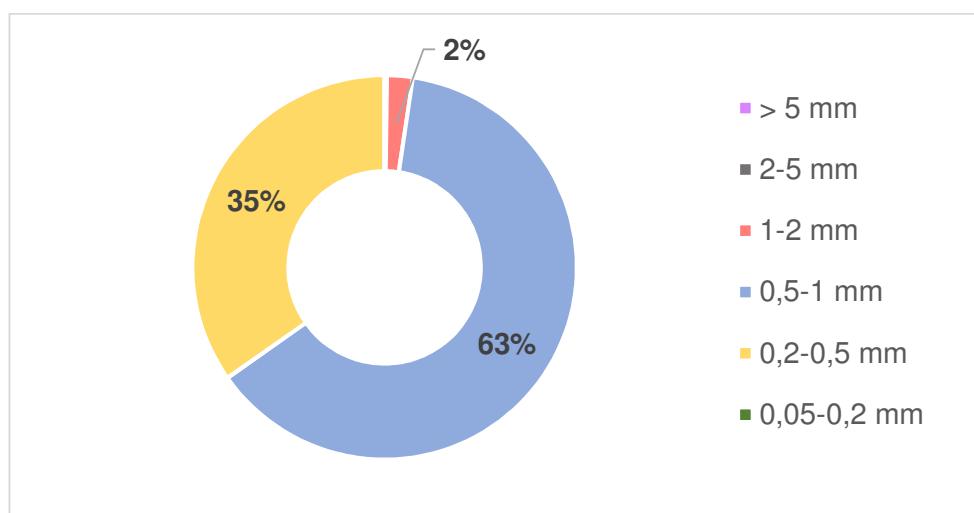


Figura 8. Análise granulométrica da amostra de areia usada nos testes de recuperação

Nesta análise, as frações 2-5 mm e >5 mm não se encontram visíveis, por apresentarem percentagens demasiado baixas (0,12 e 0,07%, respetivamente) e a última fração (0,05-0,2 mm) não foi obtida.

Para os ensaios de recuperação foi escolhida a fração granulométrica entre 0,5-1,0 mm. As frações de 1-2 mm, 2-5 mm, >5 mm foram excluídas pois apresentavam fragmentos grandes de conchas e de plástico (Figura 9).



Figura 9. Duas das frações granulométricas excluídas dos ensaios de extração. À esquerda: fração entre 2-5 mm. À direita: fração entre 1-2 mm (os círculos vermelhos correspondem às conchas e os círculos amarelos aos plásticos)

De seguida, foi realizada a homogeneização da fração escolhida (0,5-1,0 mm) num agitador Top-Down (Heidolph Reax 20/12, Paralab). Para isso, oito subamostras com aproximadamente 250 g foram pesadas para recipientes de plástico e colocadas a agitar durante 30 min a uma velocidade de 5 rpm. No fim deste período, as subamostras foram transferidas para um saco e misturadas por agitação manual. Estas foram novamente subdividas e agitadas. Este processo foi repetido mais uma vez.

Por fim, após a amostra estar devidamente homogeneizada, foram pesadas sete subamostras com 150 g de areia para copos de precipitação (600 mL).

A última etapa da preparação das amostras de areia para os ensaios de recuperação foi a sua limpeza para remover qualquer microplástico existente. Para tal, foram colocadas as amostras de areia (0,5-1,0 mm) num copo de precipitação de 600 mL e adicionados 250 mL de uma solução sobressaturada de  $\text{ZnCl}_2$  (1,8 - 2,0 g/cm<sup>3</sup>). O copo foi de seguida colocado numa mesa de agitação (P Selecta, Rotabit) por 10 min e deixado a repousar por 15 min de forma a deixar sedimentar a areia. Após o repouso, o  $\text{ZnCl}_2$  foi decantado e o processo foi repetido mais uma vez. Em seguida, procedeu-se à lavagem das amostras com água destilada (pH≈3) e agitação manual (2 min) seguida de um período de repouso para deixar a areia

sedimentar, tendo sido removido o sobrenadante. Para garantir que fosse removido todo o  $\text{ZnCl}_2$  das amostras, o processo de lavagem com água destilada foi repetido pelo menos quatro vezes. O  $\text{ZnCl}_2$  resultante do processo de decantação foi armazenado e filtrado para remover os microplásticos extraídos. A amostra de areia após a lavagem com água destilada foi seca (48h a 60°C) e acondicionada para ser utilizada nos ensaios de recuperação.

### 3.5 Preparação dos materiais de plástico a usar nos ensaios de recuperação

A preparação dos materiais de plástico foi realizada com base no artigo de Nuelle *et al.* (2014). Antes do início dos trabalhos os materiais de plástico, as áreas de trabalho, os materiais de laboratório e os equipamentos foram devidamente limpos com álcool e água destilada sendo este procedimento repetido sempre que necessário.

Os tipos de plásticos usados para esta etapa foram selecionados por apresentarem atualmente os maiores consumos em aplicações do dia-a-dia (PE, PP, PET, PVC, PS, EPS). Posteriormente, foram recolhidos materiais e *pellets* para estes tipos de plástico que foram submetidos a vários tipos de trituração e respetiva caracterização granulométrica. Os pellets foram excluídas pois não foi possível triturá-las de forma a obter quantidade suficiente de amostra para se proceder à caracterização granulométrica.

Os materiais de PP, PET, PVC e PS foram cortados em pedaços de aproximadamente 5 cm e triturados num moinho de café, até se obter quantidade suficiente de um mesmo material. Para o LDPE, HDPE e EPS, as suas diferentes frações foram obtidas utilizando um ralador de cozinha de aço inoxidável com quatro faces. Contudo, para alguns materiais (PVC, LDPE, HDPE e EPS) não foi possível obter a menor fração (0,2-0,05 mm) ou não se obteve em quantidade suficiente para ser analisada (<0,5 g).

A informação dos tipos de plásticos escolhidos e respetivos materiais encontra-se na Tabela 7.

Tabela 7. Lista dos materiais de plástico usados para os ensaios de recuperação.

<b>Material de plástico</b>	<b>Polímero</b>	<b>Código ASTM</b>	<b>Cor do material original</b>	<b>Origem dos materiais</b>
Esguicho de laboratório	LDPE	4	Branca	Laboratório
Frasco de iogurte	HDPE	2	Branca	Loja retalhista
Recipiente de comida	PET	1	Transparente	Loja retalhista
Tubo anelado	PVC	3	Preto	Loja de bricolage
Recipiente de comida	PS	6	Transparente	Restauração
Caixa de esferovite	EPS	6	Branca	Laboratório
Recipiente de comida	PP	5	Semi-transparente	Restauração

De seguida, foram definidos os limites de tamanho para análise dos microplásticos, com base na caracterização granulométrica, para se perceber como variariam as taxas de recuperação para os diferentes microplásticos em cada fração. A caracterização granulométrica foi adaptada aos crivos existentes no laboratório. As amostras de microplásticos obtidas variaram entre os 0,05-2 mm.

Os materiais triturados foram pesados em duplicado (n=2) e separados em frações granulométricas com o auxílio de crivos de aço inoxidável (0,05; 0,2; 0,5; 1; 2 mm). O crivo de 5 mm foi usado apenas para garantir que o limite superior escolhido para classificação de microplásticos não fosse ultrapassado. Foram obtidas cinco frações granulométricas com massas variáveis como apresentado na Tabela 8.

Tabela 8. Massa dos microplásticos usados, com diferentes frações granulométricas, nos ensaios de recuperação.

Tamanho da fração (mm)	Material de plástico (g)						
	HPDE	LPDE	PP	PVC	PET	PS	EPS
0,2 – 0,05	-	-	0,50	-	0,50	1,00	-
0,5 – 0,2	0,50	0,50	1,00	1,50	2,50	2,50	0,10
1 – 0,5	1,00	1,00	2,50	2,50	2,50	2,50	0,10
2 – 1	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	0,10
> 2	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	0,10
Total	6,50	6,50	9,00	9,00	10,50	11,00	0,40

Após a pesagem, as frações obtidas para cada tipo de plástico foram filtradas, no sistema de filtração a vácuo por um crivo de 0,05 mm, com água destilada, secas (48h a 60°C) e pesadas novamente obtendo-se assim a amostra inicial. O crivo 0,05 mm foi usado para estabelecer o limite inferior de análise das amostras de microplásticos. As amostras, para cada tipo de plástico, foram acondicionadas em caixas de petri até serem realizados os ensaios de recuperação.

### 3.6 Preparação da solução sobressaturada de $\text{ZnCl}_2$

À priori, duas soluções foram escolhidas quando se deu início a implementação deste trabalho, o NaCl e o  $\text{ZnCl}_2$ . Todavia, no decorrer do trabalho e após reunião com a equipa orientadora, foi eliminada a solução de NaCl, usando-se apenas a solução de  $\text{ZnCl}_2$  durante todas as etapas de extração, com objetivo de tornar o procedimento mais simples.

Pretendia-se preparar aproximadamente 10 L de uma solução  $\text{ZnCl}_2$  com uma densidade entre 1,8-2,1 g/cm<sup>3</sup> logo, foram adquiridos 20 kg de  $\text{ZnCl}_2$  anidro extra puro (Labkem, labbox, Barcelona). As proporções para preparação desta solução foram retiradas do artigo de Imhof *et al.* (2012). Alguns cuidados foram tomados (uso de luvas e bata) durante a preparação desta solução devido às propriedades corrosivas do  $\text{ZnCl}_2$  (Imhof *et al.*, 2012).

Cerca de 1,8 kg de  $\text{ZnCl}_2$  foram pesados e dissolvidos em  $\approx 1$  L de água destilada por 48h a 60°C. Após estar dissolvida, esta solução foi filtrada por filtros qualitativos (Deltalab, S.L., 120010, Barcelona). A filtração foi necessária para retirar sais



não dissolvidos e outras impurezas. Esta etapa foi repetida pelo menos duas vezes (Imhof *et al.*, 2012).

Cerca de 5 L de  $\text{ZnCl}_2$  foram preparados para os ensaios de recuperação e outros 5 L para a extração em amostras de praia reais.

### 3.7 Extração de microplásticos em amostras reais

As amostras reais foram recolhidas em Luanda no mês de maio de 2018, mais especificamente na Baía de Luanda. Os locais escolhidos para amostragem encontram-se na Figura 10. Foram selecionadas três praias que apresentam atividades e/ou usos diferentes: (1) praia balnear, (2) praia portuária, e (3) praia sem uso definido.



Figura 10. Locais de amostragem na Baía de Luanda em Angola. Local 1: praia balnear, local 2: praia portuária e local 3: praia sem uso definido

Em cada local, as amostras foram recolhidas na linha de maré cheia (de acordo com o recomendado por Lots *et al.* (2017)) com o auxílio de uma folha de papel A4 que

serviu para delimitar uma área de amostragem constante. Com um copo de papel foi recolhida toda a areia dentro da área de amostragem da folha A4 até 5 cm de profundidade. Em cada praia foram recolhidas cinco amostras (3 locais, n=15) com uma distância entre elas de  $\approx 20$  m. As amostras foram transportadas para o laboratório do Instituto de Investigação Aplicada (I2A) do Politécnico de Coimbra, localizado na Escola Superior Agrária de Coimbra (ESAC).

No laboratório, as amostras foram colocadas a secar numa estufa por 48h a 60°C, em copos de precipitação de vidro de 600 mL. Em seguida, procedeu-se à determinação da massa das amostras como apresentado na Tabela 9.

Tabela 9. Massa das amostras reais recolhidas na Baía de Luanda nos três locais de amostragem.

Local de amostragem	Código da amostra	Massa seca (g)
		48h/60°C
Praia balnear	T1	251,95
	T2	312,17
	T3	280,44
	T4	250,01
	T5	270,20
Praia portuária	F1	246,13
	F2	263,23
	F3	260,32
	F4	352,56
	F5	302,01
Praia sem uso definido	J1	325,38
	J2	327,16
	J3	218,94
	J4	246,59
	J5	302,31

Após a secagem das amostras, os copos permaneceram tapados até à extração. Esta foi realizada seguindo o procedimento definitivo proposto neste trabalho e apresentado na secção 4.3.

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Adaptações ao procedimento escolhido

O procedimento base a partir do qual se iniciaram os trabalhos foi o proposto por Nuelle *et al.* (2014). Resumidamente, este procedimento tem duas etapas de extração por flotação em que são usadas duas soluções com densidades diferentes, NaCl ( $1,2 \text{ g/cm}^3$ ) e NaI ( $1,8 \text{ g/cm}^3$ ).

Na 1ª etapa é realizada uma fluidização da areia, através da injeção de NaCl e ar, com o objetivo de promover a agitação do meio e a separação dos microplásticos. Nesta fase, além dos microplásticos, são também removidos grãos de areia. Na 2ª etapa, é adicionado um sal de elevada densidade (NaI) para promover a extração de microplásticos. A 1ª etapa reduz a quantidade de amostra de areia que passa para a 2ª etapa de extração, reduzindo o consumo de NaI.

Durante a implementação laboratorial foram feitas as seguintes adaptações ao procedimento proposto por Nuelle *et al.* (2014):

- i) Mudança no tipo de amostra de sedimento usada para os ensaios de extração. Foi usada areia de praia, em vez de areia de aquário, de forma a garantir as mesmas condições dos locais de amostragem (Angola);
- ii) Exclusão da etapa de fluidização das amostras com NaCl, de forma a simplificar o processo;
- iii) Mudança do sal de elevada densidade (NaI) a ser usado pois, este estava em falta no laboratório. Assim foi realizado um levantamento bibliográfico (Anexo I) para se escolher um novo sal de alta densidade. Como resultado foi adquirido o sal de  $\text{ZnCl}_2$ , por apresentar a densidade ( $1,8 - 2,0 \text{ g/cm}^3$ ) pretendida para a extração e o preço desejado;
- iv) Separação dos microplásticos por frações granulométricas como descrito na secção 3.5 em vez de serem usados microplásticos com uma dimensão única (1 mm). Esta mudança teve por objetivo aferir a eficácia do procedimento proposto neste trabalho para extrair microplásticos com diferentes tamanhos;
- v) Aquisição de um crivo de 0,05 mm que se encontrava em falta para se proceder à análise granulométrica. A compra deste acabou por ser uma mais valia para filtração de  $\text{ZnCl}_2$  após a extração de microplásticos nos ensaios de recuperação;
- vi) Compra de um moinho de cozinha (Bosch MKM6003,  $P=180\text{W}$ ) para a preparação das amostras de microplástico.

Após a implementação das alterações, descritas acima ao procedimento desenvolvido por Nuelle *et al.* (2014), foi elaborado um procedimento laboratorial para a extração de microplásticos em areia de praia que foi em seguida implementado no laboratório, testado e afinado (secção 4.3).

## 4.2 Identificação de problemas e alterações realizadas ao procedimento

À medida que foi instalado o procedimento foram identificados alguns problemas nas etapas de preparação das amostras de areia e de plástico assim como na técnica de extração e limpeza das amostras. Estas alterações encontram-se resumidas na Tabela 10.

Tabela 10. Principais problemas e alterações efetuadas em cada etapa do procedimento laboratorial.

Etapa	Objetivo	Problema identificado	Alterações propostas	Resultados e comentários
<b>Trituração dos plásticos</b>	Preparação de frações granulométricas para os ensaios de recuperação	Triturar materiais de plástico (LPDE, HPDE, PET, PS, EPS) que apresentavam pigmentação	<p>Procurar e triturar outros materiais de plástico que fossem preferencialmente transparentes</p> <hr/> <p>Triturar <i>pellets</i> de LPDE, HDPE e PS.</p> <p>Congelar <i>pellets</i> com azoto líquido para depois moer ou triturar.</p>	<p>Os <i>pellets</i> foram descartados porque não foram possíveis de ser triturados ou moídos.</p> <p>Os moinhos testados não apresentaram bons resultados. O moinho de lâminas alterava o material de plástico (estrutura e cor) e o de cozinha não conseguiu triturar os plásticos escolhidos.</p> <p>Os materiais recolhidos são de cor transparente porque eram mais fáceis de triturar do que os que apresentavam pigmentação.</p>
		Desgaste das lâminas do moinho inicial	Triturar materiais noutros tipos de moinhos (Ex. moinho de lâminas, moinho para preparação de alimentos)	Adquiriu-se um novo moinho e, foi escolhido um moinho de café que apresentava a mesma potência que o inicial, sendo que este resultou para a preparação dos materiais. Contudo, mesmo após a mudança de moinho, os materiais de plásticos de LPDE, HDPE, e EPS não foram triturados, tendo estes sido moídos usando-se um ralador de cozinha

Etapa	Objetivo	Problema identificado	Alterações propostas	Resultados e comentários
	Limpeza dos crivos para se proceder à caracterização granulométrica	Crivos de 0,2 e 0,5 mm apresentavam fragmentos entranhados nas suas malhas de difícil remoção	Colocar os crivos num banho de ultrassons durante 10 min	A limpeza dos crivos usando as duas primeiras propostas (banho de ultrassons e ar comprimido) comprovou-se ineficaz. Os crivos ainda continuavam a apresentar fragmentos de microplásticos presos na malha.  O uso de escovas metálicas foi eficaz para retirar os fragmentos presos, sendo complementada por uma limpeza com álcool etílico.
			Limpar os crivos com ar comprimido	
			Usar escovas metálicas para limpar os crivos	
<b>Pesagem e crivagem pré-extração</b>	Pesagem e caracterização granulométrica dos materiais de plástico	Seleção dos crivos a serem usados para a caracterização granulométrica	Usar 9 crivos para a classificação granulométrica: 0,045, 0,063, 0,075, 0,106, 0,15, 0,1, 0,2, 0,5 mm	O uso de 9 crivos comprovou-se ineficaz pois não era obtida quantidade necessária ( $\approx 0,5$ g) de microplásticos nas frações granulométricas mais pequenas.
			Redução dos 9 crivos para 5 crivos: 0,045, 0,106, 0,2, 0,5, 1 mm	Os crivos 0,106 e 0,045 mm foram alterados pois as frações obtidas apresentavam tamanhos muito próximos.
			Mudanças nos 5 crivos escolhidos anteriormente e escolha dos crivos finais: 0,05, 0,2, 0,5, 1, 2 mm	O crivo de 0,106 mm acabou por ser eliminado porque se encontrava muito próxima da fração de 0,2 mm e o crivo 0,045 mm de cobre foi mudado por um de 0,05 em aço inoxidável.  Foi adicionado o crivo de 2 mm para a caracterização dos materiais de plástico ser o mais parecido com a das amostras de areia.

Etapa	Objetivo	Problema identificado	Alterações propostas	Resultados e comentários
Filtração	Remoção de sólidos não dissolvidos e impurezas da solução de $ZnCl_2$ e separação da solução dos microplásticos após a extração	Não foi possível filtrar a solução de $ZnCl_2$ após a sua preparação através de um sistema de filtração a vácuo com membrana filtrante de 0,045 mm	Testar outros filtros com a mesma porosidade (ex. nitrato de celulose e HVLP)	Foram testados os dois filtros (nitrato de celulose e HVLP), contudo a solução não era filtrada.
			Testar a filtração utilizando crivos de 0,045 e 0,05 mm, acoplados ao sistema de filtração a vácuo	Excluindo o funil G3, os funis G1 e G2 permitiram a filtração de $ZnCl_2$ . Contudo para a quantidade de $ZnCl_2$ que precisava de ser filtrada não era viável o uso destes porque seria necessário que a bomba de vácuo trabalhasse durante muito tempo. O mesmo aconteceu com o uso de funis de porcelana com filtros qualitativos.
			Testar funis de filtração G1, G2 e G3 (ordenados de acordo a porosidade - do mais poroso ao menos poroso)	O uso de filtros qualitativos dobrados em pregas foi o que resultou melhor. Contudo, a filtração foi lenta e teve de ser repetida pelo menos 2 vezes para garantir que os sólidos não dissolvidos fossem devidamente removidos.
			Testar funis de porcelana com filtro quantitativo acoplado ao sistema de filtração	O crivo de 0,05 mm foi usado para se realizar a filtração com sucesso. Este crivo foi também usado para a filtração das amostras extraídas durante os ensaios de recuperação.
			Usar filtros qualitativos dobrados em pregas postos num funil de vidro suspenso por uma garra num suporte de laboratório	

<b>Etapas</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Problema identificado</b>	<b>Alterações propostas</b>	<b>Resultados e comentários</b>
<b>Extração</b>	Bombear $\text{ZnCl}_2$ para o copo da amostra	Dificuldade em bombear $\text{ZnCl}_2$	Testar vários tipos de bombas com caudais diferentes (bombas de aquário, bombas peristálticas)	O uso de bombas de aquário não resultou para obter o caudal desejado. O uso de uma bomba peristáltica resultou para bombear $\text{ZnCl}_2$ de forma eficaz.
		Usar ou não arejamento durante o processo de extração	Foram testados vários tipos de arejamentos (arejadores de fundo, arejamento à superfície)	Os arejadores escolhidos não funcionaram para o objetivo proposto que foi de auxiliarem a ascensão dos microplásticos e ajudar que todos estes fossem transbordados sem que houvesse participação do usuário na extração. Foi eliminado o arejamento do procedimento.
<b>Limpeza</b>	Remover o excesso de $\text{ZnCl}_2$ dos microplásticos após as extrações e das amostras de areia	Eliminar os sais de $\text{ZnCl}_2$ nos microplásticos extraídos nas frações abaixo dos 0,5 mm	Fizeram-se testes para não dissolver os sais	Para proceder à limpeza das amostras de microplásticos e da areia após a extração, decidiu-se usar uma água destilada com pH=3 e aumentar o número de lavagens.
		Número de lavagens necessárias para eliminar o $\text{ZnCl}_2$ das amostras de areia	dissolvidos de $\text{ZnCl}_2$	



### 4.3 Implementação prática do procedimento laboratorial para a extração de microplásticos

O procedimento que foi implementado, resultante da análise de viabilidade e das condições laboratoriais existentes e das alterações ao procedimento base, é descrito a seguir.

Inicialmente, a um copo de precipitação de vidro (600 mL) com amostra de areia limpa (150 g) são adicionados 6,5 g de PEAD. Os microplásticos de PEAD foram incorporados na amostra de areia (*spiking*) com a ajuda de uma vareta (Figura 11, A) e de seguida foram adicionados 250 mL de  $\text{ZnCl}_2$  (1,8-2,0 g/cm<sup>3</sup>). Esta solução foi manualmente misturada com a amostra durante 2 min (Figura 11, B).

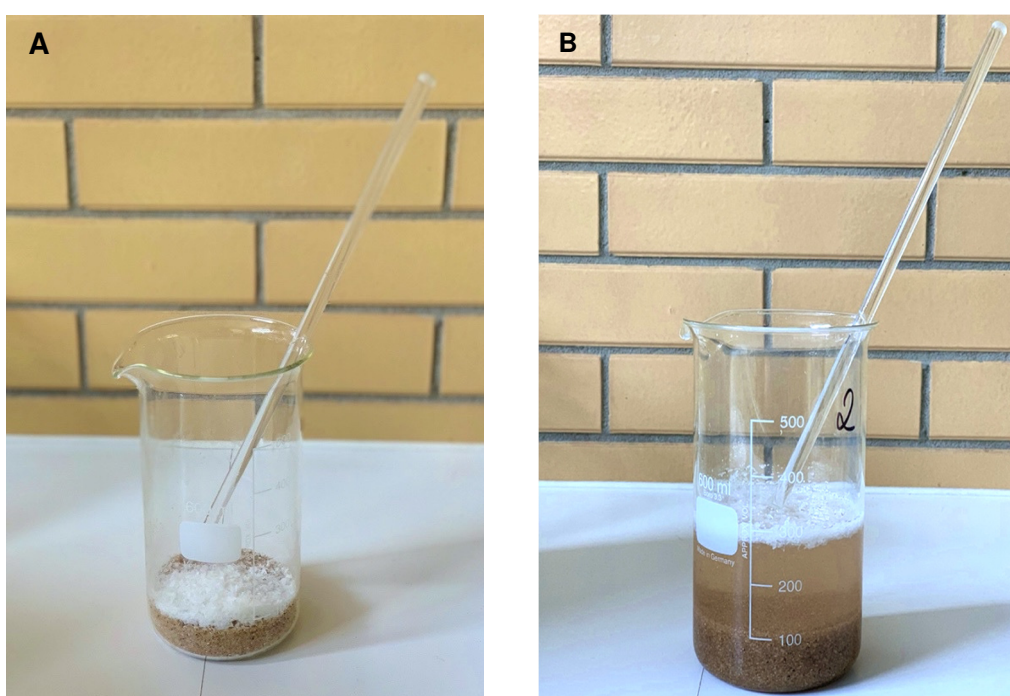


Figura 11. (A) Incorporação de microplásticos de PEAD nas amostras limpas de areia (à direita), (B) incorporação de  $\text{ZnCl}_2$  na amostra de *spiking* (à esquerda)

De seguida, o copo (D) foi colocado no *setup* montado (Figura 12) para se proceder à extração. Ao colocar o copo no *Setup*, este foi deixado novamente em repouso (10 min) acima de outro copo (F). Após o repouso, foram bombeados para o copo (D), aproximadamente 600 mL de  $\text{ZnCl}_2$  (1,8-2,0 g/m<sup>3</sup>) utilizando uma bomba peristáltica (ISMATEC, C.P.78002-10, Suíça), fazendo com que os microplásticos extraídos da areia transbordassem para o copo de 2 L (F). Após 15 min de repouso, o copo (D) foi retirado da garra e o seu exterior foi lavado com  $\text{ZnCl}_2$  de forma a garantir que os microplásticos que ficaram aderidos à parede exterior fossem também recolhidos

no copo (F). O sobrenadante do copo (D) foi transferido para o copo de 2 L (F) e o seu conteúdo foi filtrado num sistema de filtração vácuo adaptado com um crivo de 0,05 mm. A esta etapa de extração foi chamada de **1ª flotação**.

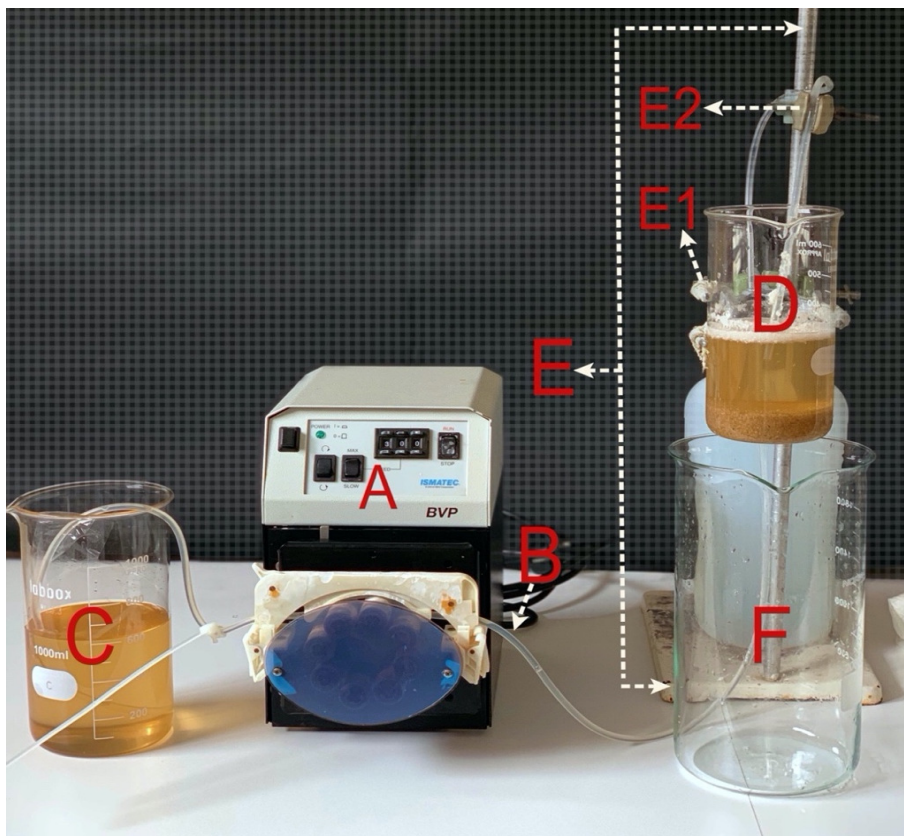


Figura 12. Sistema de extração de microplásticos. Da esquerda para a direita: C - copo com  $\text{ZnCl}_2$ , B - tubo de plástico, A - bomba peristáltica, E - suporte com duas garras (E1 e E2), D - copo com a amostra, F - copo para recolha de microplásticos

Para garantir que microplásticos que ainda pudessem ter ficado na areia fossem totalmente extraídos, a amostra de areia do copo (A) foi submetida novamente ao processo de extração acima mencionado. A este processo de repetição da extração foi dado o nome de **2ª flotação**.

Durante o processo de extração, o contato com o usuário foi diminuído evitando o risco de contaminação das amostras. Todavia, alguns tipos de microplásticos aglomeram-se no topo do copo (D) não sendo arrastados pelo  $\text{ZnCl}_2$  para o copo (F) logo foi necessário algum cuidado para que durante a decantação do sobrenadante não houvesse perdas de microplásticos.

Os microplásticos extraídos, resultantes das 1ª e 2ª etapas de extração, e a amostra de areia do copo (A) foram lavados, diversas vezes com HCl (0,001 M) para remover o  $\text{ZnCl}_2$ , colocados a secar na estufa (48h a 60°C) e pesados. A solução de  $\text{ZnCl}_2$  foi filtrada usando um sistema de filtração a vácuo como apresentado na Figura 13.

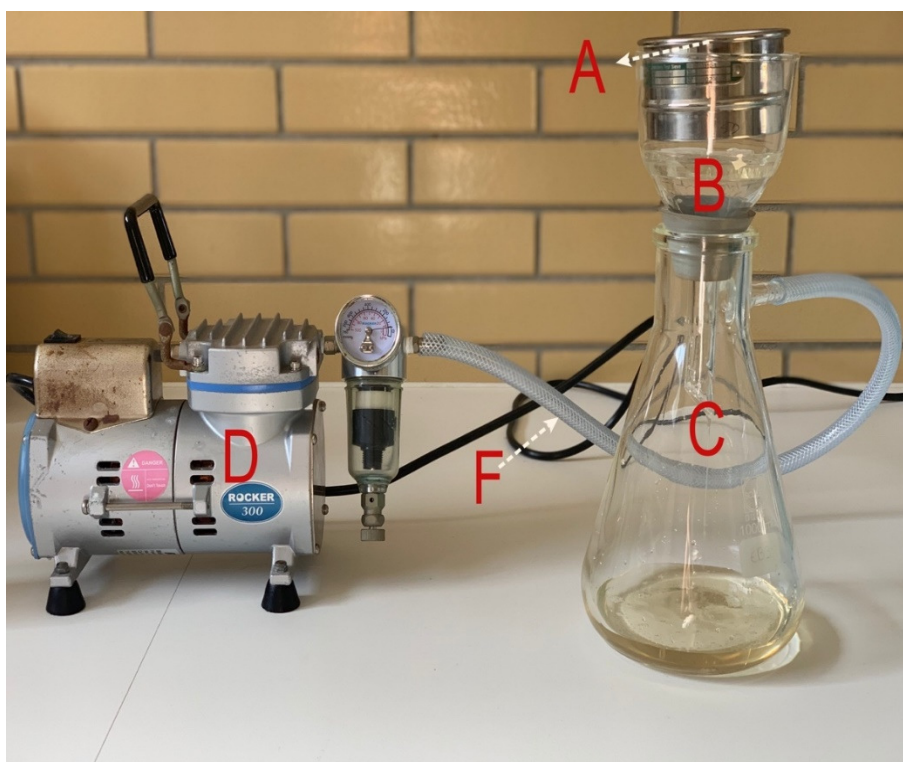


Figura 13. Sistema de filtração a vácuo adaptado com um crivo de 0,05 mm. Da esquerda para direita: D - bomba de vácuo, F - tubo de plásticos, C - kitasato, B -funil de Büchner, A - crivo de 0,05 mm

O procedimento de extração e limpeza foi realizado também para os outros tipos de plásticos apresentados na Tabela 8.

O  $\text{ZnCl}_2$  e a amostra de areia usada foram armazenados para serem reutilizados. Posteriormente, os microplásticos foram crivados, de forma a obter-se novamente as frações de 0,05, 0,2, 0,5, 1, >2 mm que tinham sido previamente definidas, e cada fração foi pesada individualmente. Por fim, foram calculadas as taxas de recuperação.

#### 4.4 Taxas de recuperação obtidas nos ensaios de recuperação

Na Figura 14 apresentam-se os resultados das taxas de recuperação globais obtidas para os ensaios de recuperação realizados com o procedimento implementado (secção 4.3).

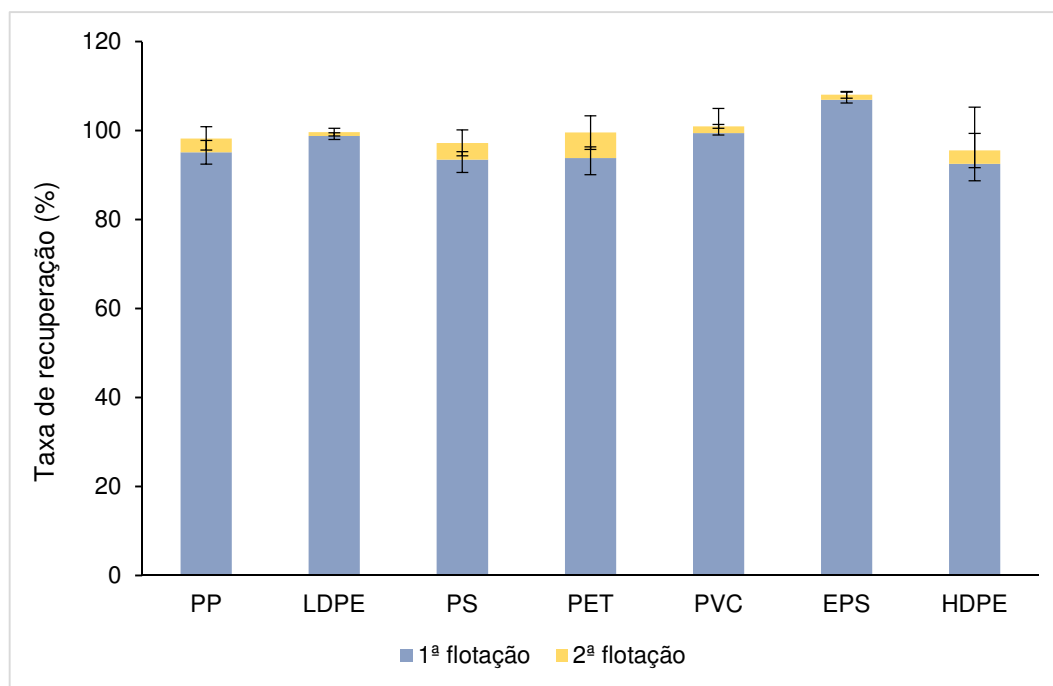


Figura 14. Taxas de recuperação globais (%) para os sete tipos de microplástico (n=2; média  $\pm$  intervalo de confiança a 95%; PP: polipropileno; LDPE: polietileno de baixa densidade; PS: poliestireno; PET: politereftalato de etileno; PVC: policloreto de vinil; EPS: poliestireno expandido; HPDE: polietileno de alta densidade)

Dos resultados globais obtidos, todos os tipos de microplásticos apresentam taxas de recuperação acima dos 95%. O LPDE, o PET e o PVC apresentaram as taxas de recuperação globais mais próximas de 100%, com  $99,6 \pm 1,1\%$ ,  $99,5 \pm 1,3\%$ , e  $100,9 \pm 5,1\%$ , respetivamente. Para além destes, também se destaca a taxa global do EPS que chegou a atingir os  $107,3 \pm 2,0\%$ .

Comparando as taxas globais obtidas neste trabalho com as taxas de recuperação obtidas por Nuelle *et al.* (2014) verificou-se que os valores para PP e PVC são similares, PS e PET são superiores e, para o caso do LPDE e HDPE não foi possível comparar, pois o artigo apenas referiu taxas para PE. Por último, entre os microplásticos extraídos por Nuelle *et al.* (2014), o EPS foi o que apresentou a taxa mais baixa (70%) comparativamente com a obtida neste trabalho (107%). Este valor levanta algumas questões pois supôs-se que devido à sua baixa densidade (o que aumenta a sua perda

durante o seu manuseamento) e, à sua forte aderência a superfícies de vidro a sua taxa fosse ser similar à obtida por Nuelle *et al.* (2014).

No decorrer deste trabalho observou-se que a massa da amostra usada para o EPS (0,1 g para cada fração) pode tornar a sua contaminação mais provável.

Relativamente ao HDPE ( $95,5 \pm 8,9\%$ ), Sánchez-Nieva *et al.* (2017) obteve taxas de recuperação entre 81,3 - 95,1% usando NaCl ( $1,187 \text{ g/cm}^3$ ) que é inferior à obtida neste trabalho. Logo, o uso de um sal de elevada densidade poderá ter influência nas taxas de recuperação.

As taxas globais obtidas também excederam os valores reportados por Imhof *et al.* (2012). No seu artigo, Imhof *et al.* (2012) apresentou taxas de recuperação baixas (39,8%) para microplásticos (PA, PC, PVC, PS, PP-Homo, HDPE, POM e PET) <1 mm. Para tal, este usou uma técnica de extração por densidades convencional com  $\text{ZnCl}_2$  ( $1,6\text{-}1,7 \text{ g/cm}^3$ ). O autor concluiu que, a etapa de decantação após os microplásticos serem extraídos podia ser um dos motivos para as taxas serem tão baixas visto que, foi notado que os microplásticos se aderiam às paredes do recipiente. O autor não refere a lavagem do recipiente para retirar estes microplásticos que pode ter sido um dos motivos para as taxas serem tão baixas. Ao contrário de Imhof *et al.* (2012), a cada etapa de decantação realizada neste trabalho as paredes internas e externas do copo (D) foram devidamente limpas usando um esguicho com  $\text{ZnCl}_2$ , garantindo assim a remoção dos microplásticos que possam ter ficado aderidos às paredes do copo durante o processo de extração.

A 1ª etapa de flotação apresentou o maior contributo para a taxa de recuperação global. Para todos os microplásticos, a taxa de recuperação para a 1ª flotação foi acima dos 90% sendo que, as menores taxas de recuperação correspondem aos seguintes tipos de microplásticos: PET ( $93,8 \pm 2,5\%$ ), PS ( $93,5 \pm 1,8\%$ ) e HDPE ( $92,5 \pm 12,7\%$ ).

Na 2ª flotação, as taxas de recuperação obtidas foram baixas uma vez que a maior parte dos microplásticos já tinha sido extraída durante a 1ª etapa de flotação. As taxas de recuperação para todos os tipos de microplásticos na 2ª flotação são inferiores a 6%. A maior taxa obtida foi para o PET (5,7%) e a menor para o LDPE (0,9%).

Dos resultados obtidos para a 1ª e 2ª flotação, é possível concluir que a técnica de extração é eficaz para extrair vários tipos de microplásticos de tamanho <2 mm, não sendo necessário realizar duas etapas de extração, visto que mais de 90% dos microplásticos foram extraídos logo na 1ª etapa de flotação.

A mesma análise foi realizada para os sete microplásticos considerando as diferentes frações granulométricas, como apresentado na Figura 15.

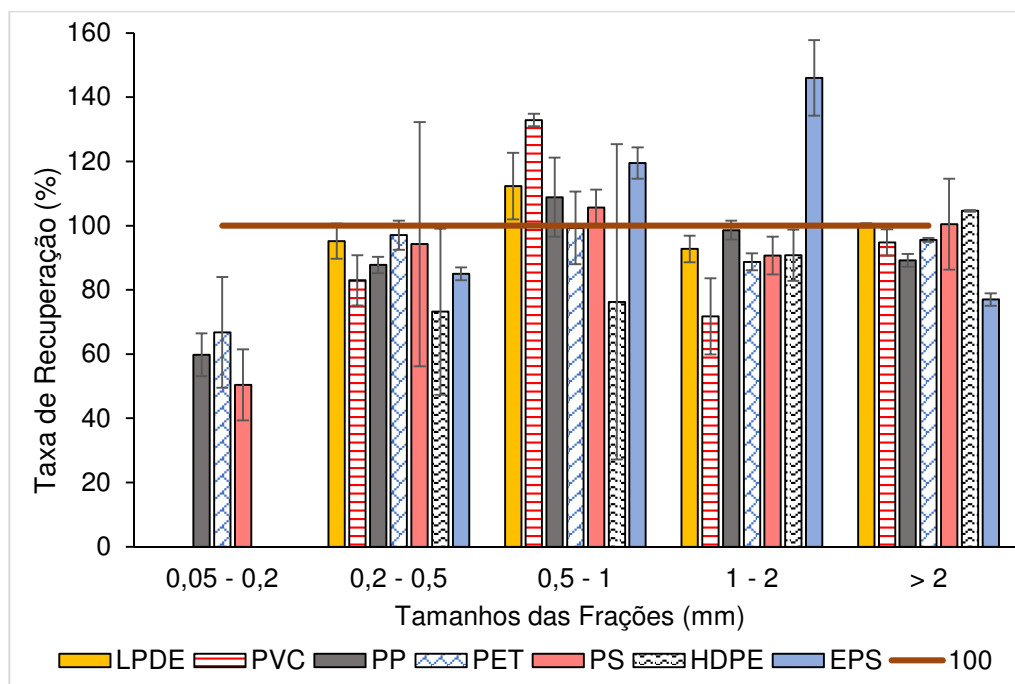


Figura 15. Taxas de recuperação (%) para os microplásticos de EPS, PP, PVC, PET, LPDE, PS, HDPE com diferentes frações granulométricas após a 1ª flotação (n=2; média  $\pm$  intervalo de confiança a 95%)

A análise do gráfico acima permitiu perceber que as taxas de recuperação para os sete tipos de microplásticos são variáveis, isto é, nenhum dos sete tipos de microplásticos extraídos apresenta uma extração similar. O mesmo é visível para as diferentes frações dos microplásticos extraídos.

Independentemente do tamanho e do tipo de plástico, as taxas de recuperação variaram entre  $50,5 \pm 11,1\%$  –  $146,0 \pm 11,8\%$  (Figura 15).

Para as diferentes frações foi possível evidenciar que entre as frações >2 mm e 1-2 mm há um decréscimo nas taxas de recuperação para todos os tipos de microplásticos, exceto para o EPS ( $146,5 \pm 11,8\%$ ). O EPS para a fração de >2 mm apresenta a menor taxa ( $77 \pm 2,0\%$ ) comparativamente aos outros microplásticos.

A fração de 0,5-1 mm apresenta os valores mais elevados para as taxas de recuperação para todos os tipos de microplásticos comparativamente com as outras frações sendo quase sempre superiores a 100%, exceto para o HPDE ( $76,3 \pm 49,1\%$ ). Para as frações inferiores a 0,5-1 mm os valores das taxas tendem todos a diminuir.



Apesar de não existirem amostras para todos os tipos de microplásticos para a fração de 0,05-0,2 mm é possível verificar que os valores das taxas continuam a diminuir comparativamente com as outras frações e que, os plásticos com densidades mais baixas apresentam taxas mais baixas (50,5% para PS e 59,8% para PP).

Da análise deste gráfico (Figura 15) e das observações realizadas durante o processo de extração, é possível perceber que há aspetos importantes a ter em conta quando se realizam as extrações de microplásticos de baixa densidade. A primeira é que estes plásticos estão mais sujeitos a perdas devido à elevada aderência a outros materiais e pelo facto de serem mais propensos a contaminação como já referido para o EPS (Nuelle *et al.*, 2014).

O uso de crivos para obter as diversas frações granulométricas também pode gerar problemas pois muitas vezes estes crivos deixam passar microplásticos de um fração superior para uma inferior porque as dimensões dos microplásticos não são superiores as diagonais da malha dos crivos (Kedzierski *et al.*, 2016). No decorrer deste trabalho foi possível verificar que muitos microplásticos que horizontalmente tinham uma dimensão superior a 2 mm por exemplo, acabavam por passar para a fração abaixo (1-2 mm).

Por último, a contaminação de amostras quer seja por areia (resultante da decantação das amostras pós-extração) ou por fibras (resultante do ambiente em se preparam e extraem as amostras) pode ter influência nos resultados (Nuelle *et al.*, 2014).

Para a 2ª etapa de flotação, as taxas de recuperação para os sete tipos de microplásticos com diferentes frações granulométricas encontram-se na Figura 16.

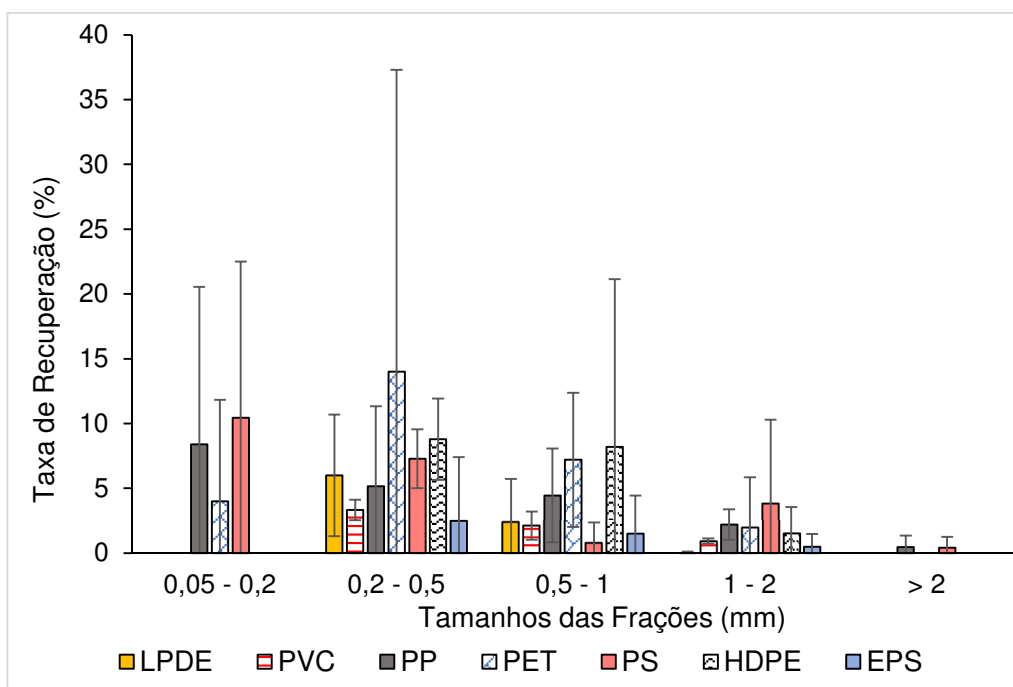


Figura 16. Taxas de recuperação (%) para os microplásticos de EPS, PP, PVC, PET, LPDE, PS, HDP com diferentes frações granulométricas após a 2ª flotação (n=2; média  $\pm$  intervalo de confiança a 95%)

Da análise da Figura 16, é possível perceber que as massas para a 2ª flotação para todas as frações são baixas, demonstrando assim que a maior parte dos microplásticos foi extraído logo na 1ª flotação excluindo-se assim a necessidade desta etapa.

Exceto para o PET, todos os microplásticos apresentaram taxas abaixo dos 10%. Este valor díspar pode ser explicado pela contaminação destas amostras com areia.

Da inspeção feita pelo espectroscópio foi possível verificar que, todas as frações das amostras de microplásticos apresentaram na etapa de pré-extração a presença de microfibras e que a sua quantidade aumentou substancialmente nas amostras abaixo de 0,5 mm após a extração (Figura 17). Estas observações estão em concordância com as mesmas feitas por Nuelle *et al.* (2014), que apresentou a mesma dificuldade em determinar a origem das microfibras presentes nas suas amostras.

De forma a excluir possíveis fontes deste tipo de contaminação, as amostras de areia foram novamente limpas com  $ZnCl_2$  e, a uma amostra de areia foi realizado o mesmo procedimento de extração das amostras dos ensaios de recuperação.



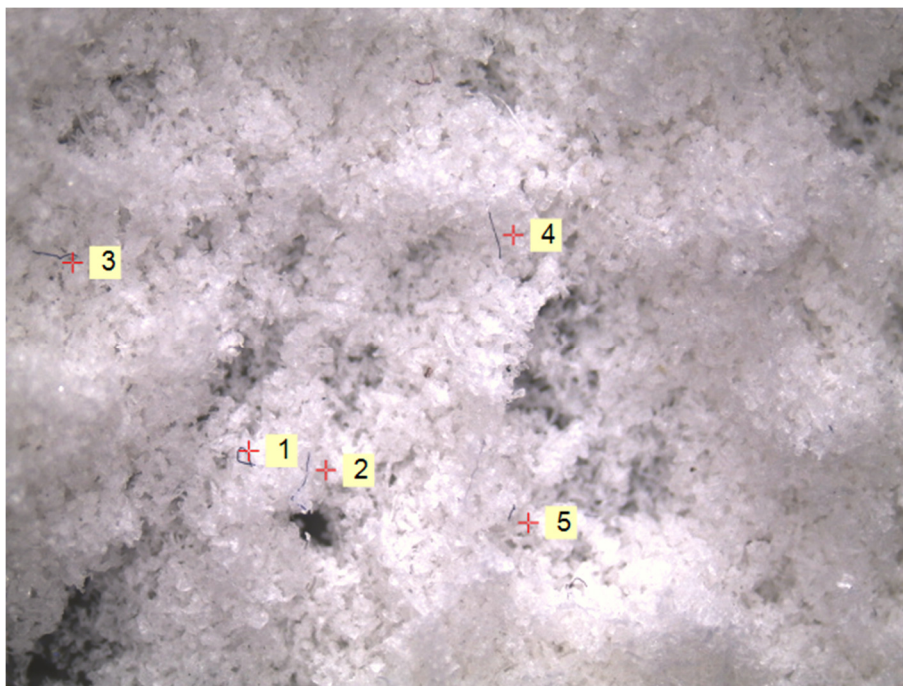


Figura 17. Presença de microfibras em amostras de PP (0,05-0,2 mm) após a extração, confirmada através da visualização pelo espectroscópio

Nos dois testes foi possível observar a presença de microfibras azuladas. Contudo, mesmo após se ter efetuado uma terceira limpeza, as amostras de areia e as amostras de microplásticos continuavam a apresentar microfibras. As microfibras apresentam densidades baixas logo, facilmente se ligam à areia ou a qualquer material, sendo quase impossível obter amostras sem que estas não estejam presentes.

Esta constatação também coincide com a mesma feita por Nuelle *et al.* (2014), que apesar de ter usado areia de aquário em vez da de praia também concluiu que seria difícil encontrar amostras de areia livres de microfibras.

Para além disso, a areia também foi encontrada principalmente nas amostras de frações entre 0,2-0,5 mm (Figura 18). Tentou-se, contudo, fazer a limpeza manual das amostras o que se comprovou ineficaz e extremamente moroso, refletindo apenas numa redução de massa da amostra em torno de 1%.

De seguida, procedeu-se à limpeza de uma amostra, que apresentou mais areia para um dos tipos de plástico extraídos (ex. PVC), com a solução de  $\text{ZnCl}_2$ . Este processo consistiu na mistura da fração de 0,5-1 mm extraída com 200 mL de  $\text{ZnCl}_2$ , agitação manual desta mistura por 2 min e filtração de microplásticos, limpeza com  $\text{HCl}$  (0,001 M), secagem (48h a 60°C) e pesagem. Deste processo apenas resultou um decréscimo de massa de 3%.

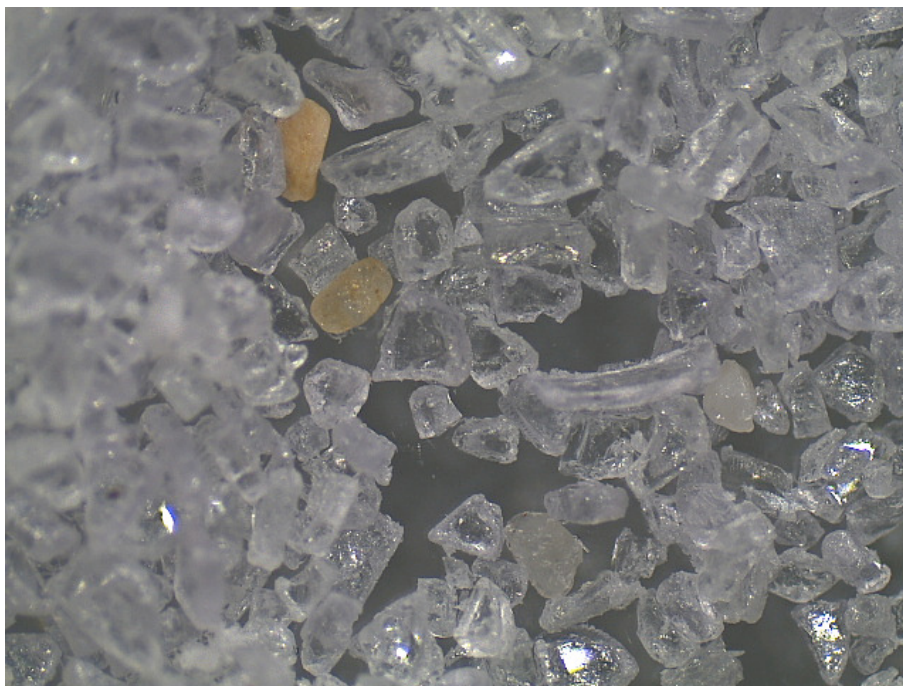


Figura 18. Presença de grãos de areia em amostras de PS (0,05-0,2 mm) após a extração, confirmada através da visualização pelo espectroscópio

## 4.5 Aplicação do procedimento para extração de microplásticos em amostras reais

### 4.5.1 Extração dos microplásticos existentes nas amostras reais

Para a extração de microplásticos em amostras reais foi usado o procedimento descrito na secção 4.3. Contudo, estas amostras apresentavam massas variáveis (Tabela 9) pelo que foi necessário aumentar a quantidade de  $\text{ZnCl}_2$  de 250 para 300 mL de forma a garantir uma melhor separação dos microplásticos. Exceto esta alteração, a metodologia de extração manteve-se a mesma.

Após a extração, as amostras de areia e dos microplásticos resultantes foram quantificadas.

### 4.5.2 Quantificação dos microplásticos extraídos das amostras reais

Todas as amostras reais foram extraídas, contudo, foi necessário afinar a metodologia de quantificação devido à existência de partículas de matéria orgânica juntamente com os microplásticos extraídos. Para tal, foi escolhida uma amostra que visualmente apresentasse uma grande quantidade de matéria orgânica assim como

fragmentos que se supuseram ser microplásticos. A amostra escolhida foi a F1 do 2º local de amostragem.

Para se proceder à quantificação, a esta amostra foi aplicada a mesma caracterização granulométrica usada nos ensaios de recuperação. De seguida, as várias frações foram submetidas a uma visualização usando o espectroscópio (Figura 19).

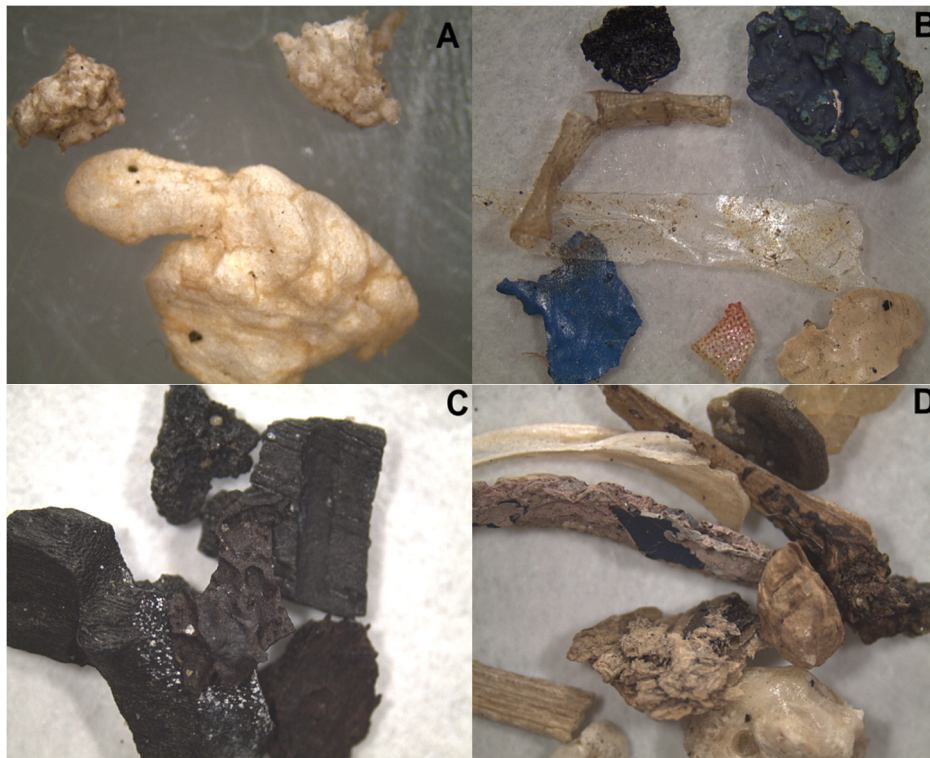


Figura 19. Microplásticos extraídos (A e B), carvão (C), madeira e sementes (D) da amostra F1 para a fração entre 2-5 mm

Desta visualização verificou-se que, nas amostras de 2-5 mm, a separação de microplásticos da matéria orgânica era possível. Contudo, tal não se verificou para as restantes frações devido à presença de carvão. A presença deste material tornou-se um problema pois este pode ser confundido com microplásticos (ex. PVC) que apresentassem a mesma coloração e forma (Figura 20). Logo, para colmatar este problema foi aplicada a mesma etapa de eliminação de matéria orgânica usada por Nuelle *et al.* (2014).



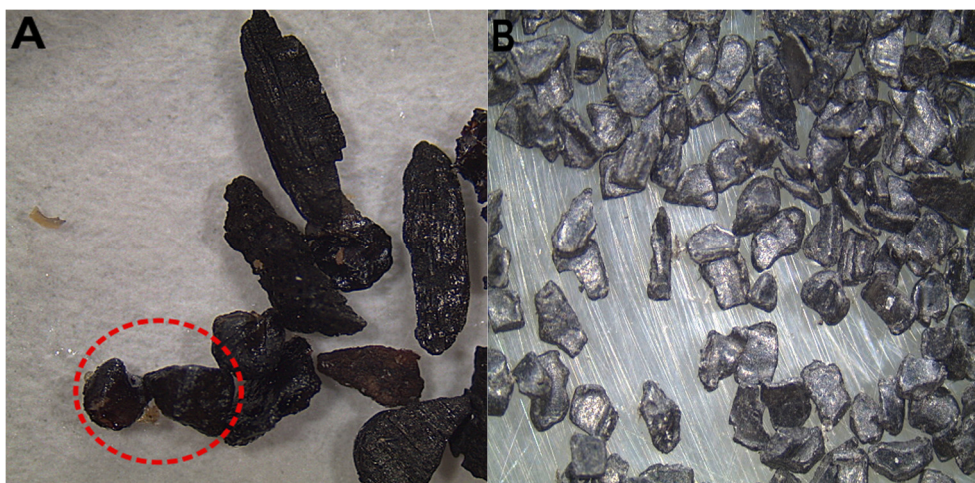


Figura 20. Carvão extraído da amostra F1 para a fração 1-2 mm (A) e, amostra de PVC dos ensaios de extração para a fração 0,5-1 mm (B)

O ensaio para a eliminação da matéria orgânica consistiu em colocar fragmentos (Figura 21), que se deduziram ser de carvão e madeira, e microplásticos dos ensaios de recuperação, num copo com  $\approx 15$  mL de  $H_2O_2$  a 30% durante 24h. Os microplásticos foram adicionados para garantir que não seriam danificados caso esta metodologia fosse eficaz (Nuelle *et al.*, 2014). Após 24h verificou-se que não existiam diferenças visuais e de tamanho tanto para os fragmentos da amostra F1 como para os microplásticos.

De seguida, o mesmo copo foi aquecido por  $\approx 12$ h a  $60^\circ C$ . Todavia, apenas foram notadas diferenças visuais mínimas nos fragmentos de madeira. Por último, foram retirados da amostra dois fragmentos de carvão e colocados num novo copo mantendo-se a mesma quantidade de  $H_2O_2$  e após uma semana verificou-se que estes não apresentavam diferenças, concluindo-se que esta metodologia não seria eficaz para a eliminação do mesmo.

Não foram testadas outras metodologias por falta de tempo, logo esta etapa ficou incompleta.

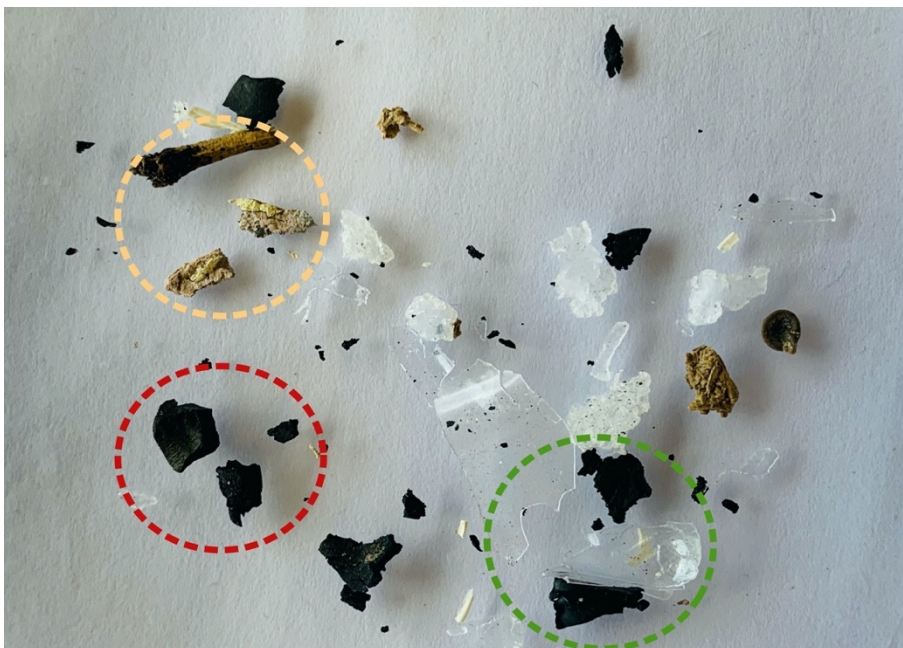


Figura 21. Amostra criada com fragmentos de madeira (círculo amarelo), carvão (círculo vermelho) e microplásticos (círculo verde), para o ensaio de eliminação de matéria orgânica

## 5 Conclusão e trabalhos futuros

O presente trabalho teve como objetivo definir um procedimento laboratorial para extrair e quantificar os microplásticos em areia de praia. Pretendeu-se também avaliar o procedimento desenvolvido através do cálculo de taxas de recuperação, para várias frações granulométricas (0,05-0,2 mm, 0,2-0,5 mm, 0,5-1 mm, 1-2 mm, <2 mm) e diferentes tipos de materiais de plástico (PE, PP; PS, EPS, PET, PVC). Por último pretendeu-se aplicar o método desenvolvido em amostras de areia recolhidas em praias em Angola.

A metodologia desenvolvida, usando uma solução sobressaturada de  $\text{ZnCl}_2$ , permitiu obter taxas de recuperação superiores a 95% para os sete tipos de microplásticos escolhidos. Estes resultados demonstram que a metodologia tem potencial de ser aplicada para extração de microplásticos em amostras reais. Sendo assim, um dos objetivos deste trabalho foi atingido.

A extração com apenas uma etapa resultou na obtenção de taxas muito próximas a 100% e por isso demonstrou-se que o tempo para a extração de amostras pode ser reduzido eliminando-se a segunda etapa de extração.

As taxas de recuperação globais para os diferentes tipos de plástico foram semelhantes exceto para o EPS que apresentou uma taxa muito acima dos 100%. A taxa de recuperação global mais baixa foi para o HDPE em torno dos 95%.

Para as diferentes frações granulométricas, as maiores taxas foram obtidas para a fração <2 mm com taxas superiores a 70%. As menores taxas por sua vez, foram obtidas para as frações entre 0,02-0,5 mm cuja taxas são inferiores a 70%.

O sistema necessário para realizar as extrações é simples, podendo ser facilmente replicável usando equipamentos e materiais vulgarmente encontrados em laboratório.

Para trabalhos futuros propõe-se otimizar a metodologia de quantificação e criar-se uma metodologia de identificação dos microplásticos para as amostras de areia de praia de Angola.

## Bibliografia

Alimba, C. G. e Faggio, C. (2019) «Microplastics in the marine environment: Current trends in environmental pollution and mechanisms of toxicological profile», *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 68, pp. 61–74. doi: 10.1016/j.etap.2019.03.001.

Andrady, A. L. (2011) «Microplastics in the marine environment», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 62(8), pp. 1596–1605. doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030.

Andrady, A. L. (2017) «The plastic in microplastics: A review», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 119(1), pp. 12–22. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.01.082.

Arthur, C., Baker, J. e Bamford, H. (2009) «Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris», *September 9-11, 2008. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30*, (January), p. 530.

Beaumont, N. J., Aanesen, M., Austen, M. C., Borger, T., Clark, J. R., Cole, M., Hooper, T., Lindeque, P. K., Pascoe, C. e Wyles, K. J. (2019) «Global ecological, social and economic impacts of marine plastic», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier, 142, pp. 189–195. doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.03.022.

Besley, A., Vijver, M. G., Behrens, P. e Bosker, T. (2017) «A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 114(1), pp. 77–83. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.08.055.

Browne, M. A., Crump, P., Niven, S., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T. e Thompson, R. (2011) «Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks», *Environmental Science and Technology*, 45(21), pp. 9175–9179. doi: 10.1021/es201811s.

Browne, M. A., Galloway, T. S. e Thompson, R. C. (2010) «Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines», *Environmental Science and Technology*, 44(9), pp. 3404–3409. doi: 10.1021/es903784e.

Cabernard, L., Roscher, L., Lorenz, C., Gerdts, G. e Primpke, S. (2018) «Comparison of Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Quantification of Microplastics in the Aquatic Environment», *Environmental Science and Technology*. American Chemical Society, 52(22), pp. 13279–13288. doi: 10.1021/acs.est.8b03438.

Carole, E., Vină, C., Worker, J. e Moses, E. (2018) «Legal Limits on Single-Use Plastics and Microplastics: A Global Review of National Laws and Regulation», *Unep*. Disponível em: [https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27113/plastics\\_limits.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27113/plastics_limits.pdf?sequence=1&isAllowed=y).

Claessens, M., Meester, S., Landuyt, L. V., Clerck, K. e Janssen, C. R. (2011) «Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 62(10), pp. 2199–2204. doi: 10.1016/j.marpolbul.2011.06.030.

Corcoran, P., Biesinger, M. e Grifi, M. (2009) «Plastics and beaches: A degrading relationship», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 58(1), pp. 80–84. doi: 10.1016/j.marpolbul.2008.08.022.

Costa, M. F. Ivar do Sul, J. S., Silva-Calvancanti, J. S., Araujo, M. C. B., Spengler, A. e Tourinho, P. S. (2010) «On the importance of size of plastic fragments and pellets on the strandline: A snapshot of a Brazilian beach», *Environmental Monitoring and Assessment*, 168(1–4), pp. 299–304. doi: 10.1007/s10661-009-1113-4.

Crawford, C. B. e Quinn, B. (2017a) «1 - The emergence of plastics», em Crawford, C. B. e Quinn, B. B. T.-M. P. (eds.). Elsevier, pp. 1–17. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00001-3>.

Crawford, C. B. e Quinn, B. (2017b) «2 - The contemporary history of plastics», em Crawford, C. B. e Quinn, B. B. T.-M. P. (eds.). Elsevier, pp. 19–37. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00002-5>.

Crawford, C. B. e Quinn, B. (2017c) «3 - Plastic production, waste and legislation», em Crawford, C. B. e Quinn, B. B. T.-M. P. (eds.). Elsevier, pp. 39–56. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00003-7>.



Crawford, C. B. e Quinn, B. (2017d) «4 - Physiochemical properties and degradation», em Crawford, C. B. e Quinn, B. B. T.-M. P. (eds.). Elsevier, pp. 57–100. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00004-9>.

Crawford, C. B. e Quinn, B. (2017e) «5 - Microplastics, standardisation and spatial distribution», em Crawford, C. B. e Quinn, B. B. T.-M. P. (eds.). Elsevier, pp. 101–130. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00005-0>.

Crawford, C. B. e Quinn, B. (2017f) «9 - Microplastic separation techniques», em Crawford, C. B. e Quinn, B. B. T.-M. P. (eds.). Elsevier, pp. 203–218. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00009-8>.

Cucci, C., Bartolozzi, G., Marchiafava, V., Picollo, M. e Richardson, E. (2016) «Study of semi-synthetic plastic objects of historic interest using non-invasive total reflectance FT-IR», *Microchemical Journal*. Elsevier B.V., 124, pp. 889–897. doi: [10.1016/j.microc.2015.06.010](https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.06.010).

Dekiff, J. H., Remy, D., Klasmeier, J. e Fries, E. (2014) «Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney», *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 186, pp. 248–256. doi: [10.1016/j.envpol.2013.11.019](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.019).

Eerkes-Medrano, D., Thompson, R. C. e Aldridge, D. C. (2015) «Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs», *Water Research*. Elsevier Ltd, 75, pp. 63–82. doi: [10.1016/j.watres.2015.02.012](https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012).

Frias, J. P. G. L., Sobral, P. e Ferreira, A. M. (2010) «Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 60(11), pp. 1988–1992. doi: [10.1016/j.marpolbul.2010.07.030](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.030).

Geyer, R., Jambeck, J. R. e Law, K. L. (2017) «Production, use, and fate of all plastics ever made», *Science Advances*, 3(7), p. e1700782. doi: [10.1126/sciadv.1700782](https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782).

Hengstmann, E., Tamminga, M., Bruch, C. V. e Fischer, E. K. (2018) «Microplastic in beach sediments of the Isle of Rügen (Baltic Sea) - Implementing a novel glass elutriation column», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier, 126, pp. 263–274. doi: [10.1016/j.marpolbul.2017.11.010](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.010).

Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E. e Svendsen, C. (2017) «Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities», *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 586, pp. 127–141. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.190.

Imhof, H. K., Schmid, j., Niessner, R., Ivleva, N. P. e Laforsch, C. (2012) «A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments», *Limnology and Oceanography: Methods*, 10, pp. 524–537. doi: 10.4319/lom.2012.10.524.

Ivar Do Sul, J. A. e Costa, M. F. (2014) «The present and future of microplastic pollution in the marine environment», *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 185, pp. 352–364. doi: 10.1016/j.envpol.2013.10.036.

Ivar do Sul, J. A., Spengler, Â. e Costa, M. F. (2009) «Here, there and everywhere. Small plastic fragments and pellets on beaches of Fernando de Noronha (Equatorial Western Atlantic)», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 58(8), pp. 1236–1238. doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.05.004.

Jambeck, J. et al. Hasdesty, B., Brooks, A., Friend, T., Teleki, C., Fabres, J., Beaudoin, Y., Bamba, A., Francis, J., Baleta, T., Bouwman, H., Knox, J. e Wilcox, C. (2017) «Challenges and emerging solutions to the land-based plastic waste issue in Africa», *Marine Policy*. Elsevier Ltd, (August), pp. 0–1. doi: 10.1016/j.marpol.2017.10.041.

Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Nayaran, R. e Law, K. L. (2015) «Plastic waste inputs from land into the ocean», *Science*, 347(6223), pp. 768–771. doi: 10.1126/science.1260352.

Jiang, J. Q. (2018) «Occurrence of microplastics and its pollution in the environment: A review», *Sustainable Production and Consumption*. Elsevier B.V., 13(August), pp. 16–23. doi: 10.1016/j.spc.2017.11.003.

Karthik, R., Robin, R. S., Purvaja, R., Ganguly, D., Anadavelu, I., Raghuraman, R., Hariharan, G., Ramakrishna, A. e Ramesh, R. (2018) «Microplastics along the beaches of southeast coast of India», *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 645, pp. 1388–1399. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.242.

Kedzierski, M., Tilly, V., Bourseau, P., Bellegou, H., César, G., Sire, O. e Bruzard, S. (2016) «Microplastics elutriation from sandy sediments: A granulometric approach», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 107(1), pp. 315–323. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.03.041.

Kedzierski, M., Tilly, V., César, G., Sire, O. e Bruzard, S. (2017) «Efficient microplastics extraction from sand. A cost effective methodology based on sodium iodide recycling», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 115(1–2), pp. 120–129. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.12.002.

Lots, F. A. E., Behrens, P., Vijver, M. G., Horton, A. A. e Bosker, T. (2017) «A large-scale investigation of microplastic contamination: Abundance and characteristics of microplastics in European beach sediment», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier, 123(1–2), pp. 219–226. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.08.057.

MacArthur, E. (2017) «The New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics & Catalysing Action», *Ellen MacArthur Foundation*, p. 68. doi: 10.1103/Physrevb.74.035409.

McDermid, K. J. e McMullen, T. L. (2004) «Quantitative analysis of small-plastic debris on beaches in the Hawaiian archipelago», *Marine Pollution Bulletin*, 48(7–8), pp. 790–794. doi: 10.1016/j.marpolbul.2003.10.017.

Mintenig, S. M., Bäuerli, P. S., Koelmans, A. A., Dekker, S. C. e Wezel, A. P. (2018) «Closing the gap between small and smaller: towards a framework to analyse nano- and microplastics in aqueous environmental samples», *Environmental Science: Nano*, 5(7), pp. 1640–1649. doi: 10.1039/c8en00186c.

Moreira, F. T., Prantoni, A. L., Abreu, A. A., Stoiev, S. B. e Turra, A. (2016) «Small-scale temporal and spatial variability in the abundance of plastic pellets on sandy beaches: Methodological considerations for estimating the input of microplastics», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 102(1), pp. 114–121. doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.11.051.

Nel, H. A. e Froneman, P. W. (2015) «A quantitative analysis of microplastic pollution along the south-eastern coastline of South Africa», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 101(1), pp. 274–279. doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.09.043.

Ng, K. L. e Obbard, J. P. (2006) «Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment», *Marine Pollution Bulletin*, 52(7), pp. 761–767. doi: 10.1016/j.marpolbul.2005.11.017.

Nuelle, M. T., Dekiff, J. H., Remy, D. e Fries, E. (2014) «A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments», *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 184, pp. 161–169. doi: 10.1016/j.envpol.2013.07.027.

Patricia, C., Moore, C. Jazy, K. (2013) «The “ANTHROPOCENE”: What is its geological utility?», (6), pp. 4–8. doi: 10.1130/GSAT-G198A.1.4.

Plastic Europe (2018) «Plastics -The facts 2018», *Plastics Europe*, pp. 1–57. doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.01.015.

Reddy, M. S., Basha, S., Adimurthy, S. e Ramachandraiah, G. (2006) «Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya ship-breaking yard, India», *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 68(3–4), pp. 656–660. doi: 10.1016/j.ecss.2006.03.018.

Sánchez-Nieva, J., Perales, J. A., González-Leal, J. M. e Rojo-Nieto, E. (2017) «A new analytical technique for the extraction and quantification of microplastics in marine sediments focused on easy implementation and repeatability», *Analytical Methods*, 9(45), pp. 6371–6378. doi: 10.1039/c7ay01800b.

SAPAE (2019) *A Scientific Perspective on Microplastics in Nature and Society*. doi: 10.26356/microplastics.

Sebille, E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N. Hardesty, B., Van Franeker, J., Eriksen, M., Siegel, D., Galgani, F. e Law, F. (2015) «A global inventory of small floating plastic debris», *Environmental Research Letters*. IOP Publishing, 10(12), p. 124006. doi: 10.1088/1748-9326/10/12/124006.

Silva, A. B., Bastos, A. S., Justino, C. I. L., Costa, J. P., Duarte, A. C. e Rocha-Santos, T. A. P. (2018) «Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review», *Analytica Chimica Acta*, 1017, pp. 1–19. doi: 10.1016/j.aca.2018.02.043.

Stolte, A., Forster, S., Gerdts, G., Schubert, H. (2015) «Microplastic concentrations in beach sediments along the German Baltic coast», *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 99(1–2), pp. 216–229. doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.07.022.

Thompson, R. C., Olson, Y. e Mitchell, R. (2004) «Lost at Sea: Where Is All the Plastic?», *Science*, 304(5672), pp. 838 LP – 838. doi: 10.1126/science.1094559.

UNEP (2018a) «Mapping of global plastics value chain and plastics losses to the environment (with a particular focus on marine environment)», pp. 1–99.

UNEP (2018b) *SINGLE-USE PLASTICS A Roadmap for Sustainability Ministry of Environment, Forest and Climate Change*. Disponível em: <https://www.euractiv.com/wp-content/uploads/sites/2/2018/06/WED-REPORT-SINGLE-USE-PLASTICS.pdf>.

Worm, B., Lotze, H., Jubinville, I., Wilcox, C. e Jambeck, J. (2017) «Plastic as a Persistent Marine Pollutant», *Annual Review of Environment and Resources*, 42(1), pp. 1–26. doi: 10.1146/annurev-environ-102016-060700.

## Anexos

## I. Metodologias de extração

Amostragem de sedimentos				Metodologia de extração							
País	n <sup>5</sup>	Profundidade (cm)	Tamanhos dos microplásticos (mm)	Peso da amostra	Técnica de extração	Sal usado	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Agitação <sup>6</sup>	Tempo de decantação	Repetição da extração	Referência bibliográfica
Inglaterra	17 praias 30 amostras*	S.D	S.D	50 mL	Flotação	NaCl	1,2	30s	2min	S.D	Thompson (2004)
Hawaii	9 praias 22 amostras	5,5	1-15	20L	Flotação	H2O	1	manual 1min	S.D	S.D	McDermid e McMullen (2004)
Singapura	4-8	1 10-11	0,00106-5	250g	Flotação	NaCl	1,2	1min 200rpm	6h	3	Ng e Obbard (2006)
India	10	5	S.D	5-10kg	Flotação	NaCl	1,2	1-2h S.D	15min	S.D	Reddy <i>et al.</i> (2006)

<sup>5</sup> n: engloba o número de locais e/ou número de amostras por local

<sup>6</sup> Agitação: engloba a agitação manual, por magneto, por injeção de ar e/ou de solução e por rotor e também as velocidades e o tempo.

Amostragem de sedimentos				Metodologia de extração							
País	n <sup>5</sup>	Profundidade (cm)	Tamanhos dos microplásticos (mm)	Peso da amostra	Técnica de extração	Sal usado	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Agitação <sup>6</sup>	Tempo de decantação	Repetição da extração	Referência bibliográfica
Hawaii	18 praias	1 10	0,8-6,5	150-190g	Flotação	Na <sub>6</sub> [H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	1,4	S.D	S.D	S.D	Corcoran <i>et al.</i> (2009)
						Na <sub>6</sub> [H <sub>2</sub> W <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]	1,2				
						etanol: água 1g/ml 0,9549g/ml 0,911g/ml	S.D				
Portugal	S.D	2	2-100	13,708g	Crivagem	NaCl	1,2	N.A	N.A	N.A	Ivar do Sul <i>et al.</i> (2009)
Brasil	9	2	1-20	S.D	Crivagem	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	Costa <i>et al.</i> (2010)
Portugal	S.D	2	0,001-1	S.D	Flotação	NaCl	1,4	N.A	S.D	S.D	Frias <i>et al.</i> (2010)
Inglaterra	30	3	S.D	500mL	Flotação	NaCl	1,2	S.D	S.D	S.D	Browne <i>et al.</i> (2010)
Bélgica	17 locais	2-7	0,038-1	1kg	Flotação	NaCl	1,2	1min S.D	S.D	S.D	Claessens <i>et al.</i> , (2011)



Amostragem de sedimentos			Metodologia de extração								
País	n <sup>5</sup>	Profundi- dade (cm)	Tamanhos dos microplásti- cos (mm)	Peso da amostra	Técnica de extração	Sal usado	Densida- de (g/cm <sup>3</sup> )	Agitação <sup>6</sup>	Tempo de decan- tação	Repeti- ção da extração	Referência bibliográ- fica
Alemanha	S.D	S.D	1-5	1L	Munich Plastic Sediment Separator (MPSS)	ZnCl <sub>2</sub>	1,6-1,7	Agitação provocado por rotor 15 min 14 rpm	1-2h	3	Imhof <i>et al.</i> (2012)
			>1								
			1-5	1L	Separação por densidades (flotação)	ZnCl <sub>2</sub>	1,6-1,7	agitação provocada <i>airstone</i> 12h N.A	2h	3	
			0,3-1								
			1-5	1L	Flotação por espuma ( <i>froth flotation</i> )	água desionizada e óleo de pinheiro surfactantes	S.D	agitação provocada <i>airstone</i> 24h N.A	S.D	1	
			Alemanha	12	3	<1	1kg	Flotação	NaCl	1,2	
						NaI	1,8				

Amostragem de sedimentos			Metodologia de extração								
País	n <sup>5</sup>	Profundidade (cm)	Tamanhos dos microplásticos (mm)	Peso da amostra	Técnica de extração	Sal usado	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Agitação <sup>6</sup>	Tempo de decantação	Repetição da extração	Referência bibliográfica
Alemanha	3	3	0,025-1	1kg ou 600mL	Fluidização por arejamento forçado	NaCl	1,2	Agitação causada por injeção de ar e NaCl S.D	S.D	S.D	Nuelle <i>et al.</i> (2014)
			0,0045-1	Variável dependente da quantidade obtida através da etapa de fluidização (43,9-122,7g)	Flotação	NaI	1,8	Manual 5 agitações por amostra 10-20s S.D	10min	5	
Alemanha	1	1	0,055-1	S.D	Flotação	CaCl <sub>2</sub>	1,3-1,35	ventilação 4h	12h	1	Stolte <i>et al.</i> (2015)
África do Sul	3 amostras por praia	5	0,065-1		Flotação	NaCl	aprox 1,2	manual S.D S.D	S.D	5	Nel e Froneman (2015)
França	S.D	S.D	0,063-1	areia (>125) 100g areia (63-125) 5g	Elutriação	H <sub>2</sub> O	1	Velocidades de extração: 1.2.10 <sup>-2</sup> m/s 1.9.10 <sup>-2</sup> m/s S.D 300s	S.D	3	Kedzierski <i>et al.</i> (2016)

Amostragem de sedimentos				Metodologia de extração							
País	n <sup>5</sup>	Profundidade (cm)	Tamanhos dos microplásticos (mm)	Peso da amostra	Técnica de extração	Sal usado	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Agitação <sup>6</sup>	Tempo de decantação	Repetição da extração	Referência bibliográfica
Países Baixos	5	5	0,3-5	50g	Flotação	NaCl	aprox1,2	2min 600 rpm	6h	3	Besley <i>et al.</i> (2017)
Países Baixos	5 amostras por praia	5	0,045-5	50g	Flotação	NaCl	1,2	2min 900rpm	8h	3	Lots <i>et al.</i> (2017)
Espanha	S.D	S.D	0,016-0,085	200g ou 150 mL	Flotação	NaCl (de cozinha)	1,172	floculador 1h 150 rpm	1h	S.D	Sánchez-Nieva <i>et al.</i> (2017)
						NaCl (>99,5%)	1,187	bombagem de NaCl 4,5min Velocidade:0,1 L/min	S.D	3	
India	2 quadrados de 1x1m por local	5	0,3-4,75	S.D	Flotação	NaCl	1,2	manual 10min	S.D	S.D	Karthik <i>et al.</i> (2018)

Amostragem de sedimentos				Metodologia de extração							
País	n <sup>5</sup>	Profundidade (cm)	Tamanhos dos microplásticos (mm)	Peso da amostra	Técnica de extração	Sal usado	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Agitação <sup>6</sup>	Tempo de decantação	Repetição da extração	Referência bibliográfica
Alemanha	3 posições do perfil litoral	2-3	0,063-5	50 mL	Elutriação	H <sub>2</sub> O	1	magneto 10min Velocidades de extração para cada fração granulométrica: 9,01L/min 4,01 3,31 2,21 0,81	S.D	S.D	Hengstman <i>et al.</i> (2018)

## II. Metodologias de quantificação

País	Taxa de recuperação (%)	Abundância (nº part./m <sup>2</sup> ou nº part./kg de sedimento)	Microplásticos recuperados	Microplásticos extraídos	Categorias por formas dos microplásticos extraídos	Referência do artigo
Inglaterra	N.A	aprox. 1 part./kg de sed de fibra aprox. 3 part./kg de sed de fibras 8 part./kg de sed de fibras	N.A	Acrílico PE PP PA Nylon PS Álcool polivinílico	Fibras Fragmentos	Thompson (2004)
Hawaii	N.A	Média: 23,38 g part./amostra Total: 19.100 part./22 amostras	N.A	S.D	Fragmentos Pellets Filme Linhas Espuma	McDermid e McMullen (2004)
Singapura	S.D	0-16 part./kg de sedimento	PE PP	PE ABS Nylon PS PP Álcool polivinílico	N.A	Ng e Obbard (2006)
Índia	N.A	Total: 81,43 (±4,03) mg/kg de sedimento	N.A	PS EPS Nylon PA Poliéster	N.A	Reddy <i>et al.</i> (2006)
Hawaii	N.A	S.D	N.A	PE PP	N.A	Corcoran <i>et al.</i> (2009)

País	Taxa de recuperação (%)	Abundância (nº part./m² ou nº part./kg de sedimento)	Microplásticos recuperados	Microplásticos extraídos	Categorias por formas dos microplásticos extraídos	Referência do artigo
Portugal	N.A	4,6x10 <sup>-3</sup> g/g sed 0,3x10 <sup>-3</sup> g/g sed	N.A	Nylon PS	fragmentos Pellets Fibras microesferas monofilamentos	Ivar do Sul <i>et al.</i> (2009)
Brasil	N.A	10±5,5 part./9 amostras de pellets 76±63,4 part./9 amostras	N.A	N.A	Pellets Fragmentos	Costa <i>et al.</i> (2010)
Portugal	N.A	S.D	N.A	PP PE PS	S.D	Frias <i>et al.</i> (2010)
Inglaterra	N.A	8 part./50mL de sed 3 part./50mL de sed	N.A	PE EPS PS PVC Poliéster PA	S.D	Browne <i>et al.</i> (2010)
Belgica	N.A	166,7±92,1 part./kg de sed 97,2±18,6 part./kg de sed 92,8±37,2 part./kg de sed	N.A	S.D	Fibras Grânulos Filmes Microesfera	Claessens <i>et al.</i> (2011)

País	Taxa de recuperação (%)	Abundância (nº part./m² ou nº part./kg de sedimento)	Microplásticos recuperados	Microplásticos extraídos	Categorias por formas dos microplásticos extraídos	Referência do artigo
Alemanha	Taxa por nº de partículas: 100%	N.A	PC PVC PS PA-66 PP-Homo	N.A	N.A	Imhof <i>et al.</i> (2012)
	Taxa por peso: 95,5±1,8%	N.A	HDPE POM PET			
	Taxa por nº de partículas: 99,7±0,6%	N.A	PC PVC PS PA-66 PP-Homo	N.A		
	Taxa por peso: 99,12±3,98%		HDPE POM PET			
	Taxa por peso: 39,8±16,6%	N.A				
	Taxa por nº de partículas: 55±28,8%	N.A	PA PC HDPE PET PP PS PVC	N.A		
Alemanha	N.A	4-213 part./kg de fibras 1,3-2,3 part./kg de fragmento	N.A	PET PE PS PP PVC Poliamida	N.A	Dekiff <i>et al.</i> (2014)

País	Taxa de recuperação (%)	Abundância (nº part./m <sup>2</sup> ou nº part./kg de sedimento)	Microplásticos recuperados	Microplásticos extraídos	Categorias por formas dos microplásticos extraídos	Referência do artigo
Alemanha	Taxa por nº de partículas: 94±9,5%	N.A	PE PP PVC PET PS EPS PUR	PVC PP PET	Fragmentos Microfibras	Stolte <i>et al.</i> (2015)
Alemanha	PE colorido 49% PE transparente 62%	N.A	PE	PET HDPE LDPE PP PS	Fragmentos Microfibras	
África do Sul	N.A	688,9±348,2 part./m <sup>2</sup> 3,308±1,449 part./m <sup>2</sup>	N.A	S.D	Fragmentos Microfibras	Nel e Froneman (2015)
França	80-92%	N.A	PVC PA	S.D	N.A	Kedzierski <i>et al.</i> (2016)
Países Baixos	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	Besley <i>et al.</i> (2017)
Países Baixos	N.A	72+-24 part./kg 1512+-180 part./kg	N.A	Poliéster PP PE	Microfibras Filmes Partículas Microesferas	Lots <i>et al.</i> (2017)
Espanha	36,99% -74,42% 81,28%-95,11%	N.A	HDPE	N.A	S.D	Sánchez-Nieva <i>et al.</i> (2017)



País	Taxa de recuperação (%)	Abundância (nº part./m <sup>2</sup> ou nº part./kg de sedimento)	Microplásticos recuperados	Microplásticos extraídos	Categorias por formas dos microplásticos extraídos	Referência do artigo
Índia	N.A	46,6±37,2 nº part./m <sup>2</sup>	N.A	PE PP PS PVC PET PUR Nylon	Fragmentos pellets filmes fibras/linhas	Karthik <i>et al.</i> (2018)
Alemanha	S.D	88,10 part./kg sed seco 2862,56 part./m <sup>2</sup>	S.D	PET PV	Fragmentos Fibras	Hengstmann <i>et al.</i> (2018)



Instituto Politécnico de Coimbra  
Escola Superior Agrária de Coimbra